F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

29
318

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

1

ANUL IV
1960

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

1

ANUL V

1960

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU — *redactor responsabil*; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ȘT. MANTEA; I. CORNEA; L. SOFRONI; R. FISCHGOLD — *secretar de redacție.*

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul V, nr. 1 1960

SUMAR

METALURGIE FIZICĂ Pag.

J. PIASKOWSKI, Influenţa modificării fontei cu ferosiliciu asupra formării grafitului nodular 7

TRAIAN DUMITRESCU şi colaboratori, Studiu asupra cementării cu siliciu a fontelor cu grafit nodular 29

N. PETRESCU, M. PROTOPOPESCU şi D. DRIMER, Purificarea înaintată a telurului 51

METALURGIE EXTRACTIVĂ

AL. LUPU, M. IENCIU şi T. SEGĂRCEANU, Reducerea aglomeratelor zincoase cu ajutorul gazului metan 63

A. MOSCOVICI şi M. OLARU, Contribuţii la extragerea vanadiului din minereurile sărace de fier din R.P.R. 87

F. OLARU şi V. MAVROMATI, Studii privind prăjirea în strat fluidizat a concentratelor plumboase din R.P.R. 99

METALURGIA PULBERILOR

G. DAN şi O. IVANCIU, Asupra obţinerii electrolitice, pe catod de mercur, a unei pulberi de fier pentru aplicaţii magnetice 111

NOTE 121

INFORMAŢII 123

RECENZII 131

IVAN PAVLOVICI BARDIN 143

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome V, n° 1 1960

SOMMAIRE

MÉTALLURGIE PHYSIQUE Page

J. PIASKOWSKI, Influence de la modification subie par la fonte au ferrosilicium sur la formation du graphite nodulaire 7

TRAIAN DUMITRESCU et collaborateurs, Étude sur la cémentation au silicium des fontes à graphite nodulaire 29

N. PETRESCU, M. PROTOPOPESCU et D. DRIMER, Purification élevée du tellure 51

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

AL. LUPU, M. IENCIU et T. SEGĂRCEANU, Réduction des agglomérés zincifères à l'aide du gaz méthane 63

A. MOSCOVICI et M. OLARU, Contribution au problème de l'extraction du vanadium des minerais pauvres en fer de la R.P.R. 87

F. OLARU et V. MAVROMATI, Études concernant le grillage en lit fluidisé des concentrés de plomb dans la République Populaire Roumaine . . 99

MÉTALLURGIE DES POUDRES

G. DAN et O. IVANCIU, Sur l'obtention électrolytique, à l'aide d'une cathode en mercure, d'une poudre de fer pour des applications magnétiques . . 111

NOTES 121

INFORMATIONS 123

COMPTES RENDUS 131

IVAN PAVLOVITCH BARDINE 143

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том V, № 1 1960

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

Е. ПЯСКОВСКИЙ, Влияние модифицирования чугуна присадкой ферросилиция на образование шаровидного графита 7

ТРАЯН ДУМИТРЕСКУ и др., Исследование силицирования чугунов с шаровидным графитом 29

Н. ПЕТРЕСКУ, М. ПРОТОПОПЕСКУ и Д. ДРИМЕР, Глубокая очистка теллура 51

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

А. ЛУПУ, М. ЕНЧИУ и Т. СЕГЭРЧАНУ, Восстановление цинковых агломератов при помощи метана 63

А. МОСКОВИЧ и М. ОЛАРУ, К вопросу получения ванадия из бедных железных руд РНР 87

Ф. ОЛАРУ и В. МАВРОМАТИ, Исследование обжига в кипящем слое свинцовых концентратов РНР 99

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Г. ДАН и О. ИВАНЧИУ, К вопросу получения электролитическим путем на ртутном катоде железного порошка для магнитных применений 111

ЗАМЕТКИ 121

СООБЩЕНИЯ 123

РЕЦЕНЗИИ 131

ИВАН ПАВЛОВИЧ БАРДИН 143

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

INFLUENȚA MODIFICĂRII FONTEI CU FEROSILICIU ASUPRA FORMĂRII GRAFITULUI NODULAR *)

DE

J. PIASKOWSKI

Prin introducerea în fontă a magneziului și ferosiliciului se obține grafit nodular. Acțiunea magneziului a fost tratată în multe lucrări teoretice și experimentale, pe cînd acțiunii ferosiliciului nu i s-a acordat pînă în prezent o atenție prea mare.

I. C. Hughes [1] a constatat că modificarea cu ferosiliciu provoacă mărirea temperaturii punctului de transformare eutectică a fontei cu circa 10° C. Acest autor menționează, în mod general, influența ferosiliciului asupra formei grafitului și asupra numărului de nodule separate. Din lucrarea lui B. Marinček [2] mai rezultă că modificarea cu ferosiliciu nu are o influență importantă asupra tensiunii superficiale a fontei.

Scopul cercetărilor descrise în articolul de față a constat în determinarea influenței modificării fontei cu ferosiliciu asupra formării grafitului nodular. S-au efectuat trei serii de cercetări : prima, realizată în condiții industriale, a avut ca scop cunoașterea acțiunii ferosiliciului în mod general, ținîndu-se seama de influența vitezei de răcire a piesei turnate, adică de grosimea pereților piesei turnate ; celelalte două serii, realizate în condiții de laborator, au trebuit să determine influența ferosiliciului asupra formei grafitului și asupra numărului germenilor de cristalizare.

1. *Prima serie de cercetări.* Influența ferosiliciului și a grosimii pereților piesei turnate asupra formării grafitului nodular în fontă.

Experiența a fost efectuată în condiții industriale, topindu-se fonta, în cubilou, cu căptușeală acidă avînd diametrul interior de 600 mm. Șarja a fost alcătuită din fontă brută hematitică (140 kg), deșeuri de oțel vechi (60 kg) și fontă-oglindă (5 kg). Adaosul de cocs pe șarjă a fost de 35 kg, adaosul de piatră de var 6 kg.

*) Articolul a fost trimis revistei la 1.X.1959 de către magister ing. Jerzy Piaskowski, șeful secției de fizică a Institutului de turnătorie din Cracovia (R.P. Polonă).

Fonta în cantitate de 628 kg a fost golită într-o oală tip tambur J.P.K.-58 [3], iar după acoperirea etanșă a oalei cu un capac, s-au introdus 2,43 kg (0,39%) bare, turnate din electron (cu un conținut de circa 92% Mg). Cantitatea mare de magneziu introdusă se explică prin faptul că s-a prevăzut evaporarea destul de mare a magneziului în urma agitării fontei în timpul adăugării ulterioare a ferosiliciului. De aceea, conținutul de magneziu asimilat de fontă a fost relativ mare (tabela 1).

Tabela 1

Nr. probei	$C_{echivalent}$	Compoziția chimică, %						S_c
		C	Si	Mn	P	S	Mg	
— după tratarea cu Mg	3,76	3,14	1,79	0,78	0,07	0,004	0,11	0,874
— după primul adaos de FeSi	4,10	3,24	2,51	0,78	0,08	0,004	0,07	0,954
3 — după al doilea adaos de FeSi	4,20	3,15	3,08	0,77	0,08	0,004	0,03	0,977

După terminarea reacției magneziului cu fonta s-a scos capacul și s-a turnat o probă tehnologică în vederea determinării eficacității de acționare a magneziului [4]. După ce s-a verificat că adaosul de magneziu a fost suficient, s-a turnat completul nr. 1, compus din patru probe turnate în forme uscate de nisip. Probele au avut următoarele dimensiuni : ∅ 20 × 40 mm, ∅ 50 × 100 mm, ∅ 100 × 200 mm și ∅ 200 × 400 mm.

Pe urmă s-a adăugat la fonta rămasă în oală, un procent de ferosiliciu (75% Si) și după agitarea fontei cu o bară de oțel, s-a turnat completul nr. 2, compus din probe identice ca în cazul anterior.

La fonta rămasă în oală s-a adăugat a doua porție de ferosiliciu (75% Si) în cantitate de 0,75% și s-a turnat completul nr. 3 de probe.

Compoziția chimică a fontei este dată în tabela 1. În această tabelă, cît și în cele următoare, s-a determinat compoziția chimică, în raport cu compoziția eutectică, prin conținutul echivalent de carbon.

$C_{echivalent}$ și coeficientul S_c s-a determinat din formula

$$C_{echivalent} = C + \frac{Si + P}{3}$$

$$S_c = \frac{C_{echivalent}}{4,3}.$$

Din partea mijlocie a probelor turnate s-au prelevat discuri plane cu o grosime de circa 10 mm, din care s-au luat probe pentru analizele metalografice și pentru analiza chimică, în vederea determinării conținutului de carbon și grafit.

Cercetarea probelor turnate a constat în analiza compoziției chimice a fontei și studiul microstructurii, efectuîndu-se măsurarea diametrului mediu a separărilor și a cantității de grafit nodular separat. Compoziția chimică a fontei s-a determinat prin metodele analitice clasice. La analiza conținutului de carbon, dispersia rezultatelor a fost egală cu circa 0,15% C,

ceea ce nu este o valoare prea mare, deoarece dispersia conținutului de carbon în etaloanele engleze de fontă (British Chemical Standards) este de 0,12 % C.

Conținutul de magneziu s-a determinat spectrografic, fotometrîndu-se linia magneziului 2802 Å, care s-a comparat cu linia fierului 2767 Å.

Analizele metalografice au fost făcute la o mărire de 100 × și 500 ×. O mărire similară a fost aplicată la studiul structurii masei metalice de bază a probelor, atacat cu soluție alcoolică 4 % de acid azotic.

Cantitatea de grafit nodular separat a fost calculată pe suprafața de 1 mm² pe baza microfotografiilor mărite de 100 ×. Pentru a se determina mărimea nodulelor separate de grafit s-a calculat media măsurătorilor a trei nodule cu mărimea cel mai des observată pe suprafața șlifului.

S-a constatat că mărimea și numărul de nodule separate depind în mare măsură de mărimea probei turnate ; totuși, în fiecare probă sînt cu aproximație aceleași și nu depind de distanța de la suprafața probei (fig. 1).

Imediat lîngă suprafața probei nodulele de grafit au fost ceva mai fine și mai numeroase, decît în mijlocul probei, dar această diferență a fost foarte mică (fig. 2).

Variația numărului și mărimii nodulelor de grafit în funcție de diametrul probei turnate, este arătată în figura 3.

Conținutul de grafit în fontă, cît și cantitatea și mărimea nodulelor de grafit, depinde într-un grad mare de diametrul probei, și într-o măsură mai mică de distanța de la suprafață.

Totuși, în proba cu diametrul de 20 mm, turnată după adăugarea primei porții de ferosiliciu, s-a observat în structură o creștere a cantității de cementită în apropierea suprafeței probei.

Observațiile metalografice au dat următoarele rezultate :

a. *Probe turnate după tratarea cu magneziu.* În proba cu diametrul de 20 mm au apărut foarte puține nodule de grafit în masa metalică de bază, care constă și din cantități mari de cementită (figura 4 *a*). Probele cu diametrul de 50 și 100 mm au arătat, în afară de nodule mari de grafit, și grafit lamelar (fig. 5 *a*). Structura masei metalice de bază a constat din perlită și cementită (fig. 5 *b*) ; cantitatea de cementită s-a redus o dată cu creșterea diametrului probei.

O formă similară a grafitului s-a observat în proba cu diametrul de 200 mm ; pe lîngă grafitul nodular cu forma compactă au apărut și cantități mari de grafit lamelar (fig. 5 *b*). Structura masei metalice de bază a fost perlitică, fără urme de cementită (fig. 4 *c*). Cu creșterea diametrului probei turnate s-a redus cantitatea de grafit nodular sau compact, iar diametrul nodulelor s-a mărit (fig. 3). Numărul și mărimea separărilor de grafit lamelar au crescut o dată cu mărimea diametrului probei turnate, în mod similar ca și conținutul total de grafit în fontă (fig. 4).

b. *Probe turnate după tratarea cu magneziu și modificate cu un adaos (1,0 %) de ferosiliciu.* În proba cu diametrul de 20 mm s-a observat grafit nodular (fig. 6) în masa metalică de bază compusă din perlită și mici cantități de cementită (fig. 7 *a*). În probele cu diametrul de 50 și 100 mm, cementita nu a apărut (fig. 7 *b*). Imediat sub suprafața probei cu diametrul de

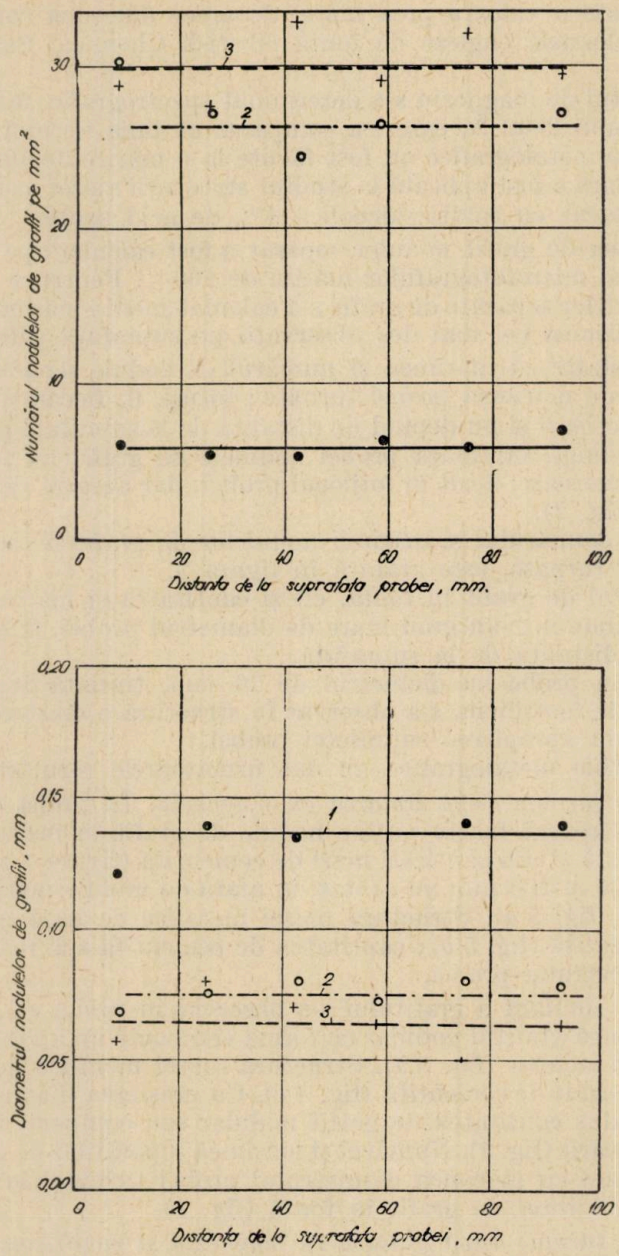
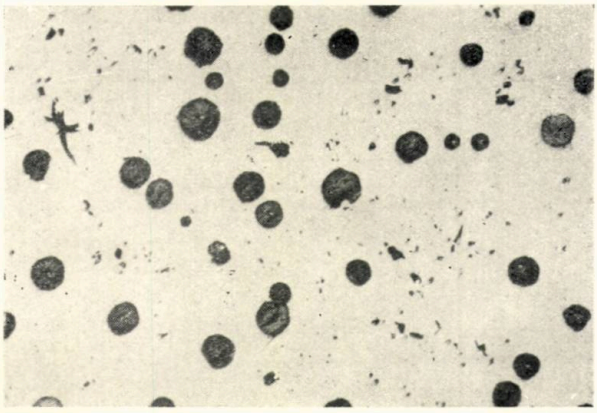


Fig. 1.— Numărul (*a*) şi diametrul (*b*) nodulelor de grafit în funcţie de distanţa de la suprafaţa probei cu diametrul 200 mm, turnate după tratarea cu magneziu (*1*), după primul adaos de ferosiliciu (*2*) şi după al doilea adaos de ferosiliciu (*3*).

a)



b)

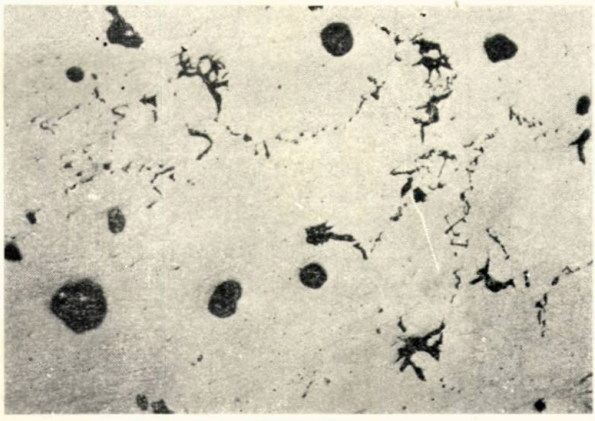


Fig. 2. — Grafit imediat sub suprafaţa (*a*) şi în mijlocul probei (*b*) cu diametrul de 100 mm, turnată după prima porţie de ferosiliciu (neatacată, × 100).

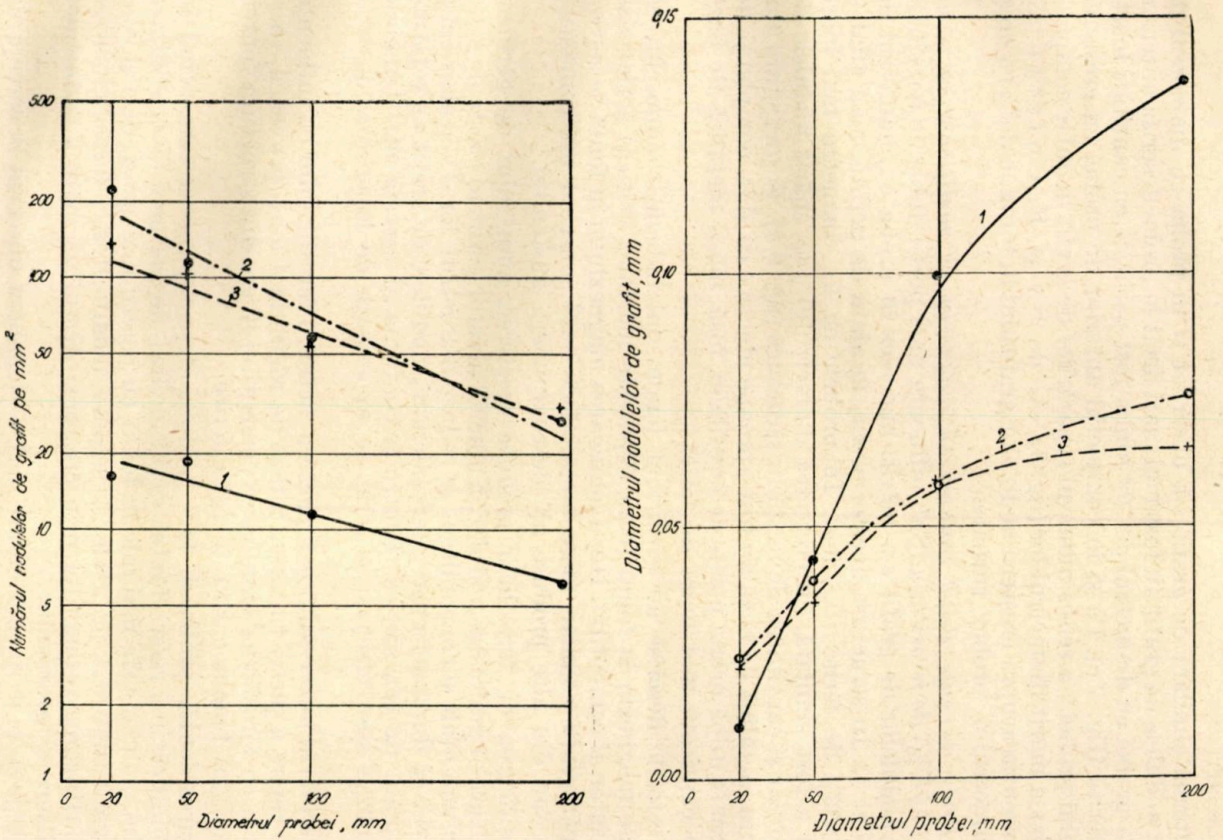


Fig. 3. — Numărul (*a*) şi diametrul (*b*) nodulelor de grafit în funcţie de diametrul probelor turnate din fontă după tratare cu magneziu (*1*), după primul adaos de ferosiliciu (*2*) şi după al doilea adaos de ferosiliciu (*3*).

100 mm, nodulele de grafit au fost ceva mai mici și mai numeroase decît în mijlocul probei (fig. 2). În mijlocul probei a apărut, în cantități mici, grafit lamelar.

O formă similară de grafit s-a observat și în proba cu diametrul de 200 mm ; nodulele de grafit au fost mai mari decît în proba descrisă anterior, Structura probei cu diametrul de 200 mm a fost perlitică cu cantități foarte mici de ferită (fig. 7 *c*). Ca și în completul anterior de probe, cu creșterea diametrului probei s-a redus numărul separărilor de grafit nodular compact, în schimb s-a mărit diametrul lor (fig. 3). A. de Sy și R. Colette [5] au atras atenția asupra creșterii nodulelor grafitului în fontă, o dată cu creșterea diametrului probei turnate.

c. *Probe turnate după tratarea cu magneziu și modificate cu două adaosuri (1,75%) de ferosiliciu.* Sub influența unei porții duble de ferosiliciu numărul nodulelor de grafit s-a mărit, mai ales în proba cu diametrul de 20 mm (fig. 8). În structura acestei probe, în afară de perlită, s-au aflat și mici cantități de ferită (fig. 9 *a*). În probele cu un diametru mai mare structura a fost similară, cu creșterea diametrului s-au mărit nodulele de grafit nodular și cantitatea de ferită în structură (fig. 9 *b*). Forma grafitului și structura metalică de bază au fost aproape identice ca și la completul de probe turnate după prima porție de ferosiliciu, însă masa metalică de bază a avut o cantitate mai mare de ferită.

Cercetările descrise au confirmat fenomenul îndeobște cunoscut, că adaosul de magneziu la fontă (care depășește mărimea critică) acționează ca stabilizator al cementitei. După adăugarea magneziului în fontă se separă foarte puțin grafit nodular, masa metalică de bază constînd din cementită și perlită sau din alte produse ale descompunerii austenitei.

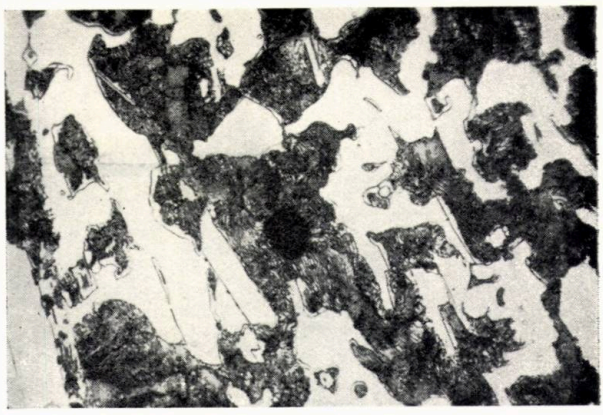
Modificarea cu ferosiliciu produce creșterea numărului de germeni de cristalizare ai grafitului nodular. Numărul acestor germeni crește de circa 10 ori sau mai mult și concomitent se reduce diametrul lor. În același timp s-a observat că după adăugarea ferosiliciului, nodulele de grafit au o formă mai apropiată de cea sferică. Pentru a confirma și cerceta mai temeinic acest fenomen s-au efectuat o serie de experiențe de laborator, descrise mai jos.

Este foarte interesantă compararea acțiunii ferosiliciului cu influența vitezei de răcire a piesei turnate. Viteza de răcire mai mică provoacă, ca și modificarea cu ferosiliciu, eliminarea cementitei libere din structura fontei. Cauzele acestui fenomen sînt totuși diferite.

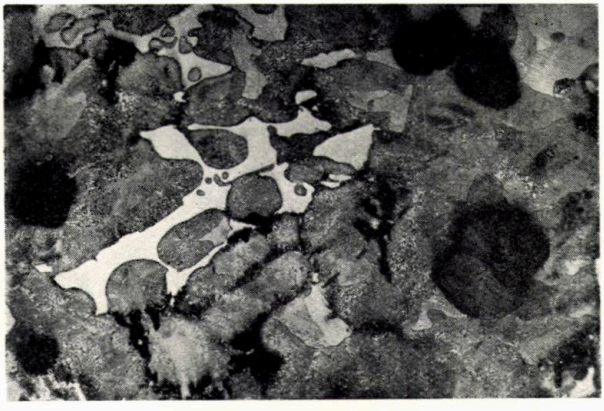
Răcirea lentă, probabil, face posibilă descompunerea cementitei în timpul solidificării și răcirii fontei, deși numărul de germeni de cristalizare a grafitului nodular este mai mic în fonta cu pereții mai groși, deci și condițiile de grafitizare sînt mai grele. În schimb, modificarea cu ferosiliciu accelerează grafitizarea cementitei prin creșterea destul de mare a germenilor de cristalizare ai grafitului.

Trebuie să se ia în considerare încă un fenomen observat în cercetările efectuate.

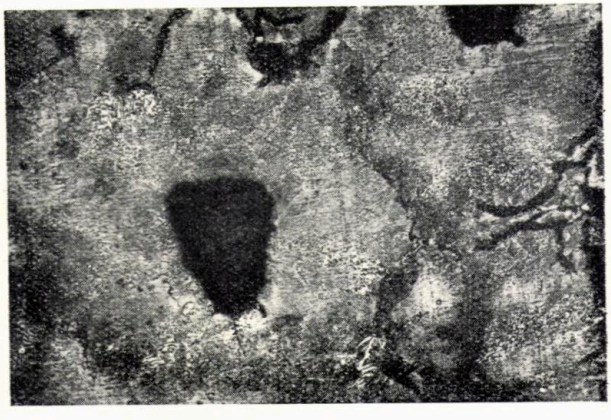
În probele turnate din fontă tratată cu magneziu, dar nemodificate cu ferosiliciu, au apărut concomitent două forme de grafit : grafit nodular



a)



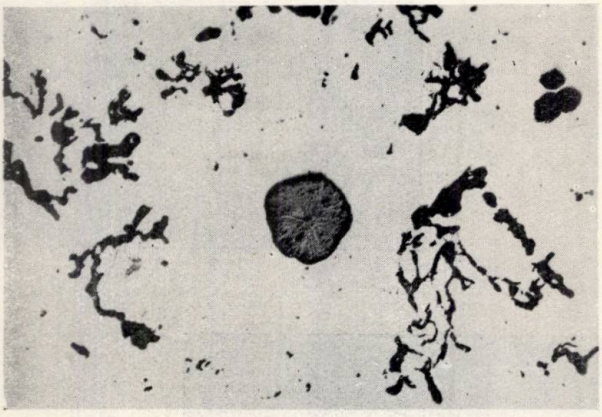
b)



c)

Fig. 4. — Structura probelor, cu diametrul de 20 mm (*a*), 100 mm (*b*) și 200 mm (*c*) turnate după tratarea cu magneziu.

a)



b)

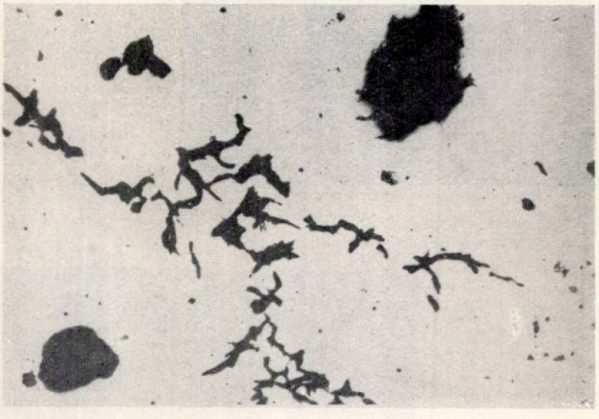


Fig. 5. — Grafitul în probele cu diametrul de 100 mm (*a*) și 200 mm (*b*) turnate după tratarea cu magneziu (neatacate, × 100).

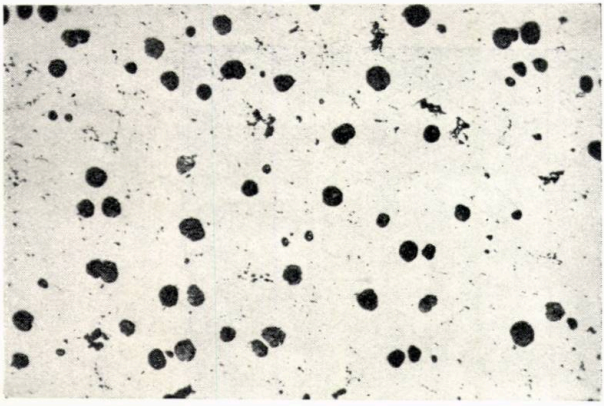
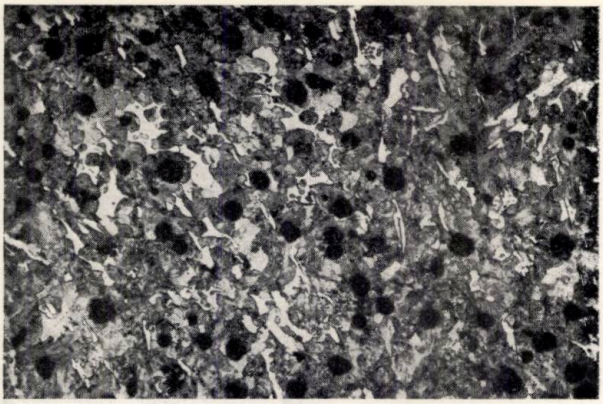
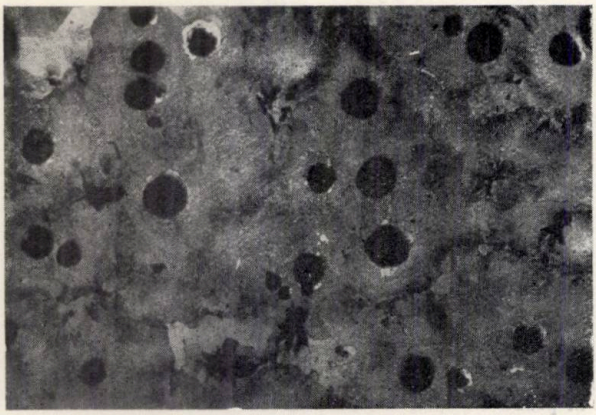


Fig. 6.— Grafitul în proba cu diametrul de 20 mm, turnată după primul adaos de ferosiliciu (neatacat, × 100).



a)



b)

c)

Fig. 7. — Structura probei, cu diametrul de 20 mm (*a*), 100 mm (*b*) și 200 mm (*c*) turnate după primul adaos de ferosiliciu (atac nital, × 100).

(sau compact) înconjurat totdeauna de un strat de perlită, deci fără contact direct cu cementita și grafit lamelar destrămat repartizat oarecum la limita grăunților de austenită primară (perlită), în contact frecvent cu cementita (fig. 4 și 5). Repartizarea grafitului destrămat a fost identică ca și a cementitei.

2. *A doua serie de cercetări.* Influența modificării cu ferosiliciu asupra formei grafitului în fonta cu grafit nodular.

Pentru a cerceta mai temeinic influența modificării cu ferosiliciu asupra formei grafitului în fonta cu grafit nodular, s-a efectuat a doua serie de experiențe în condiții de laborator. Pentru a obține fontă cu grafit compact, s-a aplicat recoacerea fontei tratate cu magneziu lichidă, într-un timp determinat. În aceste condiții, după cum s-a constatat în alte cercetări [6], urmează deformarea grafitului nodular, care trece în forma compactă. Recoacerea prea lungă și evaporarea magneziului duc la cristalizarea grafitului lamelar.

Fonta cu grafit nodular cu un conținut de 3,25 %C, 3,82 %Si, 0,68 %Mn, 0,16 %P, 0,004 %S și 0,09 %Mg s-a topit într-un creuzet de grafit și s-a încălzit într-un cuptor de silită pînă la temperatura de 1300° C. Această temperatură a fost menținută timp de 10 minute și apoi fonta a fost turnată într-o formă de nisip uscată, obținîndu-se proba nr. 1 cu diametrul de 15 mm. La fonta rămasă în creuzet s-a adăugat 0,5 % ferosiliciu (75 % Si) în formă de praf fin și după agitare cu o vergea de oțel, s-a turnat proba nr. 2 cu aceleași dimensiuni ca și cea precedentă.

Analiza chimică a probelor a fost următoarea : proba nr. 1 — 3,17 % C, 3,83 % Si, 0,68 % Mn, 0,15 % P, 0,00 S, 0,048 % Mg ; proba nr. 2 — 3,17 % C, 3,86 % Si, 0,68 % Mn, 0,16 % P, 0,00 S și 0,046 % Mg.

Analizele metalografice au arătat că, din cauza menținerii fontei în stare lichidă, în proba nr. 1 a apărut grafit în formă de nodule neregulate compacte (fig. 10), masa metalică de bază constînd din perlită, ferită și cementită. Numărul de nodule de grafit a fost de 168 pe o suprafață de 1 mm^2.

În proba nr. 2, turnată după modificare cu ferosiliciu, s-au observat foarte multe nodule fine de grafit cu formă regulată (fig. 11), masa metalică de bază avînd structura perlitico-feritică. Numărul de nodule de grafit a fost de 656/mm^2.

Experiența efectuată a arătat vizibil că modificarea cu ferosiliciu a fontei cu grafit compact, în structura căreia se află cementită liberă, impune grafitului forma regulată sferică. În același timp are loc creșterea destul de mare a numărului de germeni de cristalizare ai grafitului.

3. *A treia serie de cercetări. Influența modificării cu ferosiliciu asupra cantității și mărimii grafitului nodular.* A treia serie de cercetări a avut ca scop o analiză mai precisă a influenței ferosiliciului asupra numărului de germeni de cristalizare ai grafitului nodular, adică asupra numărului de nodule de grafit existente în fontă, cît și asupra diametrului lor [7]. Cercetările s-au realizat ca și în seria precedentă în condiții de laborator, topindu-se fonta într-un cuptor de silită, în creuzete de grafit cu o capacitate de circa 440 g. Compoziția chimică a fontei a fost următoarea : 4,04 %C,

2,12%Si, 0,70%Mn, 0,09%P, 0,023%S ($C_{echivalent} = 4,78\%$, $S_c = 1,135$). Cînd temperatura în cuptor a ajuns pînă la 1 300° C, s-a scos creuzetul din cuptor şi s-a adăugat în fontă un prealiaj de magneziu cu cupru şi nichel (19,40% Mg, 49,60% Cu şi 26,8% Ni) în cantitate de 1,5%. Bucăţile mici de prealiaj (cu dimensiunile sub 5 mm) au fost introduse în fonta topită cu ajutorul unei vergele de grafit, cu care în acelaşi timp s-a agitat metalul. Pe urmă s-a efectuat modificarea cu ferosiliciu cu granulaţia determinată. Siliciul metalic folosit în experienţă (cu un conţinut de 98% Si) ferosiliciul *A* (cu un conţinut de 68,8% Si) şi ferosiliciul *B* (cu un conţinut de 68,1% Si) s-au împărţit în trei fracţiuni cu granulaţie diferită prin cernere pe sită. Durata cernerii a fost de 10—15 minute. Probele cu mărimea determinată au fost turnate în forme de nisip, uscate.

Probele turnate au fost supuse analizei chimice şi metalografice aplicîndu-se metodele descrise în prima parte a acestui articol. Deoarece numărul de nodule de grafit a fost mult mai mare, decît în prima serie de experienţe, din cauză că diametrul probelor turnate a fost mai mic, calcularea numărului de nodule de grafit s-a efectuat pe o suprafaţă de 0,5 mm^2. Pe baza numărătorii s-a constatat că în aceste condiţii, dispersia relativă a rezultatelor a fost de circa 4%, iar abaterea pătratică medie $\sigma = 2,87$.

În prima parte din seria de experienţe descrise, după supraîncălzirea fontei topite pînă la 1350°C, s-a introdus prealiaj de magneziu cu cupru şi nichel, cu compoziţia chimică menţionată mai sus, şi apoi s-a realizat modificarea cu un adaos de 0,5% Si în formă de ferosiliciu. Astfel sau efectuat 6 experienţe folosindu-se ferosiliciu cu următoarea granulaţie (între paranteze s-a indicat conţinutul de siliciu):

a) 0,0 — 0,053 mm, media 0,027 (68,9%Si),
b) 0,105 — 0,149 mm, media 0,127 mm (69,0%Si),
c) 0,298 — 0,42 mm, media 0,36 mm (67,9%Si),
d) 0,60 — 0,84 mm, media 0,72 mm (68,8%Si),
e) 0,84 — 1,58 mm, media 1,21 mm (70,9%Si),
f) 1,58 — 3,36 mm, media 2,47 mm (78,5%Si).

După introducerea în fontă a adaosurilor prevăzute, din fiecare creuzet s-au turnat probe cu diametrul de 3, 7, 10, 15 şi 20 mm. Probele cu diametrul de 3 mm, cu excepţia unui singur caz, nu au fost umplute cu metal, de aceea analizele au fost efectuate mai ales pe probele cu diametrul mai mare.

Compoziţia chimică a probelor turnate folosindu-se ferosiliciu cu granulaţie diferită, este prezentată în tabela 2. În figura 11 este arătată dependenţa dintre creşterea conţinutului de siliciu în fontă de granulaţia ferosiliciului. Creşterea conţinutului de silice în fontă se măreşte pînă la o valoare maximă o dată cu creşterea granulaţiei ferosiliciului corespunzătoare granulaţiei de 0,42 mm, după care nu se observă o variaţie sensibilă.

În mod similar se modifică conţinutul de grafit în fontă, care se măreşte cu creşterea granulaţiei ferosiliciului şi a diametrului probei (tabela 3).

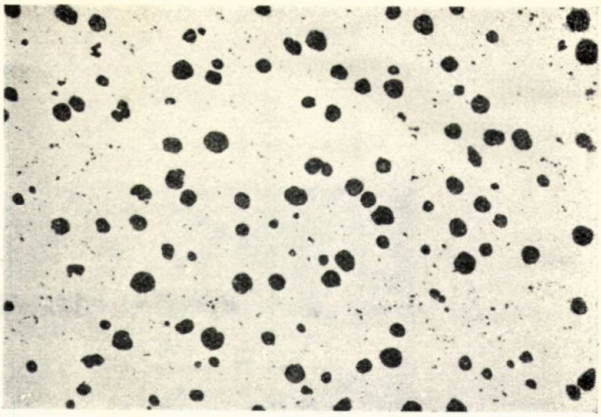
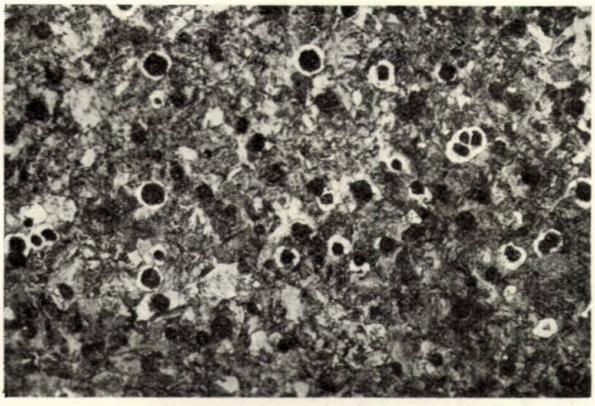


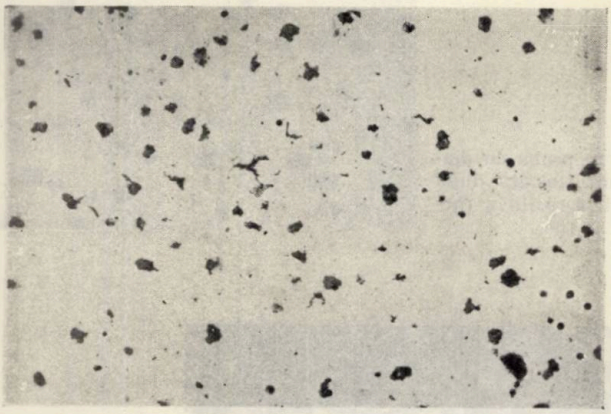
Fig. 8. — Grafit în proba cu diametrul de 20 mm, turnată după adaosul dublu de ferosiliciu (neatacat, × 100).



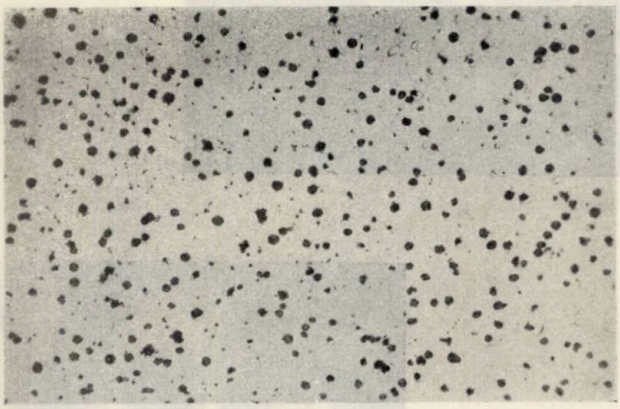
a)

b)

Fig. 9. — Structura probelor cu diametru de 20 mm (*a*) și 200 mm (*b*) turnate după un adaos dublu de ferosiliciu (atac nital, × 100).



a)



b)

Fig. 10. — Grafit în proba turnată după menţinerea fontei cu grafit nodular lichidă la temperatura de 1300° C, timp de 10 minute (neatacată, × 100); *a*) tratată cu magneziu; *b*) tratată cu magneziu şi modificată cu ferosiliciu.

Analizele metalografice au dovedit că în toate probele (cu diametrul de 7—20 mm) modificate cu ferosiliciu cu granulația sub 0,053 mm a apărut grafit nodular în structura perlitică a metalului de bază cu cantități

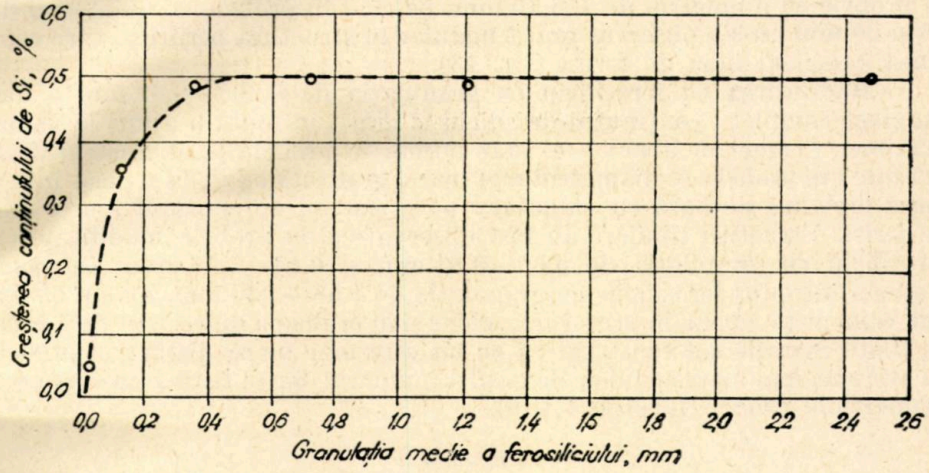


Fig. 11. — Dependența cantității de siliciu dizolvat în fontă în timpul modificării cu un adaos de 0,5% Si de granulația medie a ferosiliciului.

destul de mari de cementită (fig. 12); cantitatea de cementită s-a redus cu creșterea diametrului probei.

Tabela 2

Nr. probei	Granulația ferosiliciului mm	Compoziția chimică, %*)				$C_{echivalent}$	S_c
		C	Si	S	Mg		
1	0,0 —0,053	3,76	2,13	0,025	0,071	4,50	1,056
2	0,105—0,149	3,90	2,44	0,024	0,076	4,74	1,127
3	0,298—0,42	3,95	2,57		0,138	4,84	1,156
4	0,60 —0,84	3,85	2,58		0,159	4,74	1,130
5	0,84 —1,58	3,65	2,57	0,012	0,055	4,54	1,070
6	1,58 —3,36	3,55	2,59	0,006	0,051	4,44	1,041

*) În afară de aceasta 0,70% Mn, 0,10% P.

Tabela 3

Nr. probei	Granulația ferosiliciului mm	Conținutul de C_{grafit}, %			
		diametrul probei, mm			
		Ø 7	Ø 10	Ø 15	Ø 20
1	0,0 —0,053	1,37	1,75	2,53	2,64
2	0,105—0,149	—	—	—	3,10
3	0,298—0,42	2,70	2,90	2,82	3,25
4	0,60 —0,84	2,38	2,95	2,82	3,18
5	0,84 —1,58	—	3,04	3,03	2,99
6	1,58 —3,36	2,97	2,88	2,91	2,96

În cazul ferosiliciului cu granulația de 0,105—0,149 mm, s-a observat un rezultat mai intens al modificării — cantitatea de siliciu și de grafit în fontă a crescut mai mult decît în proba anterioară. Cementita a apărut în probele cu diametrul de 7 și 10 mm, pe cînd în probele cu diametrul de 15 și 20 mm nu s-a observat grafit nodular în structura perlitică, care conținea cantități mici de ferită (fig. 13).

Modificarea cu ferosiliciu cu granulația de 0,298—0,42 mm a dat un efect complet : conținutul de siliciu și grafit în fontă a ajuns la valori maxime. Cementita liberă a existat numai în probele cu diametrul de 3 și 7 mm ; în probele cu diametrul mai mare, grafitul nodular s-a găsit într-o masă metalică de bază cu structura perlitică, cu un conținut foarte mic de ferită. Structuri similare au fost observate și în probele modificate cu ferosiliciu cu granulația de 0,60—0,84 mm și 0,84—1,58 mm. În cazul cînd s-a introdus ferosiliciu cu granulația de 1,58—3,36 mm, nu s-a observat cementită liberă în structură, chiar și în proba cu diametrul de 7 mm. În toate cazurile s-a constatat că cu cît este mai mare diametrul probei, cu atît sînt mai mari nodulele de grafit ; numărul lor se reduce cu creșterea diametrului probei (tabelele 4 și 5).

Tabela 4

Nr. probei	Granulația ferosiliciului mm	Numărul de nodule de grafit pe mm²				
		diametrul probei, mm				
		∅ 3	∅ 7	∅ 10	∅ 15	∅ 20
1	0,0 —0,053	—	180	206	244	208
2	0,105—0,149	—	566	656	336	306
3	0,298—0,42	512	612	524	448	236
4	0,60 —0,84	—	648	574	458	308
5	0,84 —1,58	—	702	666	430	404
6	1,58 —3,36	—	762	554	468	320

Tabela 5

Nr. probei	Granulația ferosiliciului mm	Diametrul nodulelor de grafit, mm				
		diametrul probei, mm				
		∅ 3	∅ 7	∅ 10	∅ 15	∅ 20
1	0,0 —0,053	—	0,012	0,016	0,018	0,020
2	0,105—0,149	—	0,011	0,015	0,017	0,018
3	0,298—0,42	0,008	0,013	0,014	0,013	0,018
4	0,60 —0,84	—	0,013	0,015	0,016	0,018
5	0,84 —1,58	—	0,013	0,015	0,016	0,016
6	1,58 —3,36	—	0,013	0,016	0,017	0,020

S-a studiat influența cantității de ferosiliciu adăugat la fontă asupra numărului și diametrului nodulelor de grafit. După ce s-a introdus în fontă prealiajul de magneziu, s-a efectuat modificarea cu adaosuri, diferite prin cantitățile de siliciu, și anume : 0,25 ; 0,50 ; 0,75% Si în formă de ferosiliciu *A* cu granulația de 0,60—0,84 mm (media 0,72 mm).

Fig. 12. — Structura probei, cu diametrul de 15 mm, modificată cu ferosiliciu *A*, cu granulația de 0,0—0,053 mm (atac nital, × 500).

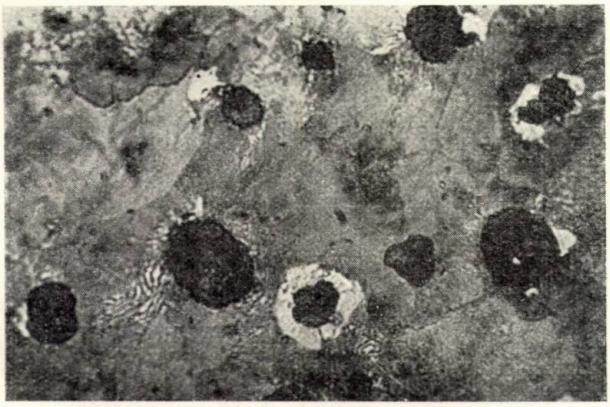
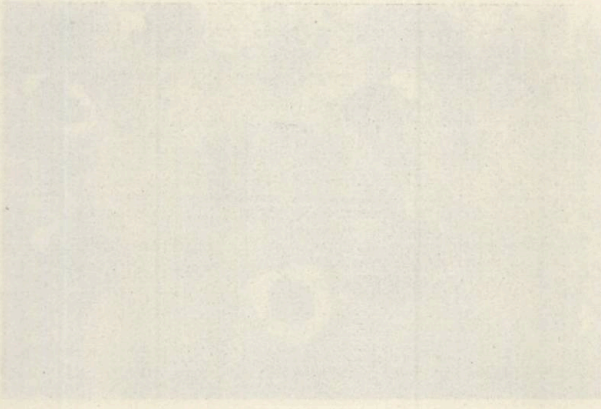


Fig. 13. — Structura probei, cu diametrul de 20 mm, modificată cu ferosiliciu *A*, cu granulația 0,105—0,149 mm (atac nital, × 500).



Compoziția chimică a probelor turnate, în funcție de cantitatea de adaos de ferosiliciu *A* (68,8% Si) este dată în tabela 6, iar rezulta-

Tabela 6

Nr. probei	Adaos Si %	Compoziția chimică, % *)					$C_{echivalent}$	S_c
		C	C_{grafit}	Si	S	Mg		
7	0,25	3,89	2,82	2,13	0,003	0,069	4,63	1,092
8	0,50	3,97	3,22	2,59	—	0,117	4,84	1,167
9	0,75	3,59	2,82	2,88	0,005	0,051	4,58	1,085

*) În afară de aceasta 0,70%Mn, 0,10%P.

tele numărării și măsurării diametrului nodulelor de grafit, dependente de diametrul probei și de adaosul de ferosiliciu, sînt prezentate în tabela 7 și 8.

Tabela 7

Nr. probei	Adaos Si %	Numărul de nodule de grafit/mm²			
		diametrul probei			
		∅ 3	∅ 7	∅ 10	∅ 20
7	0,25	152	—	—	222
8	0,50	664	794	712	342
9	0,75	684	630	794	232

Tabela 8

Nr. probei	Adaos Si %	Diametrul nodulelor de grafit, mm			
		diametrul probei, mm			
		3 mm	7 mm	10 mm	20 mm
7	0,25	0,030*	—	—	0,025
8	0,50	0,007	0,010	0,012	0,017
9	0,75	0,008	0,014	0,013	0,017

*) În afară de aceasta au apărut concentrații de nodule cu diametrul de 0,015 mm.

În toate probele modificate cu un adaos de 0,25% Si, în afară de un număr mic de nodule de grafit cu un diametru mare (fig. 14), în structura perlitică au apărut cantități mici de cementită. În probele cu diametrul de 3,7 și 10 mm, modificate cu un adaos de 0,50% Si s-a observat o creștere destul de mare a numărului de nodule de grafit (fig. 15), structura metalului de bază fiind similară. În schimb, în proba cu diametrul de 20 mm nu a apărut cementită liberă. Acest fenomen privește și probele modificate cu un adaos de 0,75 % Si, cu diferența că în proba de 10 mm cementită liberă s-a aflat numai imediat sub suprafață, unde viteza de răcire este cea mai mare.

În afară de cele de mai sus, s-au realizat experienţe de adăugare a ferosiliciului în cîteva porţii. După adăugarea prealiajului de magneziu, s-au adăugat la fontă porţii de cîte 0,25% Si, în formă de ferosiliciu *A* sau ferosiliciu *B* sau siliciu metalic, cu granulaţia de 0,60—0,85 mm (media 0,72 mm).

După ce s-a introdus fiecare porţie de ferosiliciu, s-a turnat o probă cu diametrul de 15 mm şi creuzetul cu metal s-a aşezat înapoi în cuptorul de silită; cînd metalul a ajuns din nou la temperatura de 1350°C (în timp de 2—6 minute), s-a scos creuzetul din cuptor, s-a efectuat modificarea cu porţia următoare de ferosiliciu şi s-a turnat proba următoare ş.a.m.d.

Compoziţia chimică a probelor turnate succesiv, durata turnării şi rezultatele măsurării diametrului mediu şi a calculului numărului de nodule sînt date în tabela 9 pentru probele cu siliciu metalic, în tabela 10 — cu ferosiliciul *A* şi în tabela 11 — cu ferosiliciul *B*.

Tabela 9

Nr. probei	Durata turnării probei min	Compoziţia chimică, % *)					$C_{echivalent}$ %	S_c	Numărul de nodule de grafit pe mm²	Diametrul nodulelor de grafit mm
		C	C_{grafit}	Si	S	Mg				
10	0	3,77	—	1,87	0,010	0,055	4,43	1,036	30	0,018
11	4	3,64	0,80	1,97	0,006	0,045	4,33	1,008	38	0,018
12	10	—	1,15	2,02	—	0,040	—	—	54	0,018
13	12	3,60	2,06	2,10	0,022	—	4,33	1,008	242	0,014
14	14	3,65	3,07	2,28	0,020	0,047	4,44	1,040	**)	**)

*) În afară de aceasta 0,70%Mn, 0,10%P.
**) Nu s-a măsurat, deoarece, ca efect al evaporării magneziului, în structură au apărut mici cantităţi de grafit nodular (cu diametrul de 0,017 mm) pe lîngă grafitul lamelar.

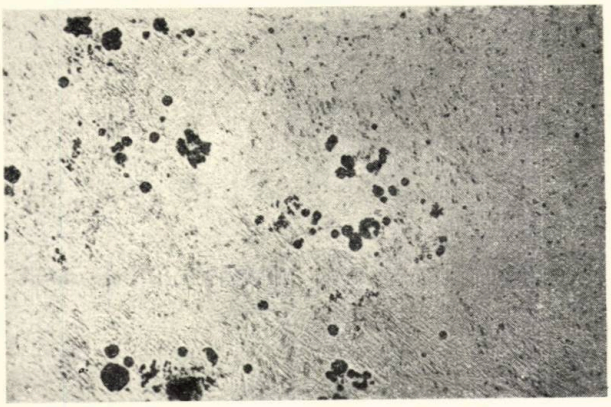
Tabela 10

Nr. probei	Durata de turnare a probei min	Compoziţia chimică, % *)					$C_{echivalent}$	S_c	Numărul de nodule de grafit pe mm²	Diametrul nodulelor de grafit mm
		C	C_{grafit}	Si	S	Mg				
15	0	3,82	0,69	2,07	0,013	0,065	4,54	1,067	28	0,019
16	2	3,66	2,89	2,25	0,007	0,058	4,44	1,040	458	0,016
17	12	3,57	2,35	2,31	0,005	0,045	4,37	1,020	194**)	0,016
18	17	3,49	2,49	2,38	—	0,039	4,32	1,005	202	0,013
19	22	3,64	3,19	2,76	0,028	—	4,56	1,077	818	0,008

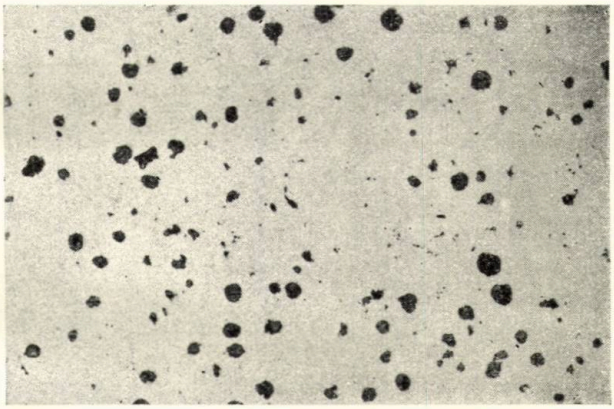
*) În afară de aceasta 0,70% Mn, 0,10%P.
**) Separarea unei cantităţi mai mici de grafit în proba nr. 17, decît în proba nr. 16, se explică probabil prin recoacerea prea lungă a metalului între turnarea probei nr. 16 şi nr. 17.

Probele din seria modificată cu adaosuri de siliciu metalic au conţinut grafit nodular în masa metalică de bază compusă din perlită şi cementită, în care, cu creşterea cantităţii de siliciu, introdus, se reduce cantitatea de cementită.

Fig. 14.— Grafit nodular în proba cu diametrul de 3 mm (*a*) și 20 mm (*b*) modificată cu un adaos de 0,25% Si (neatacată, × 100).



a)



b)

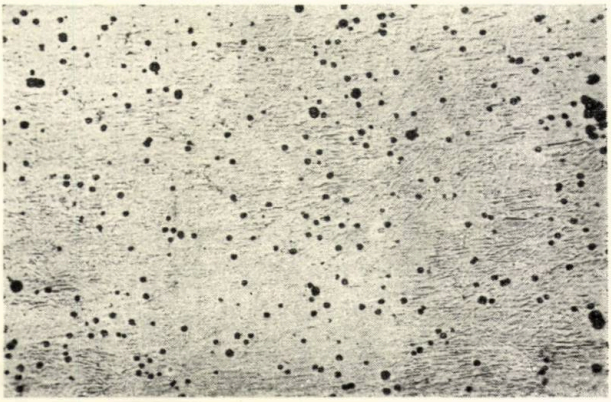


Fig. 15.— Grafit nodular în proba cu diametrul de 3 mm, modificată cu un adaos de 0,50% Si (neatacat, × 100).

Tabela 11

Nr. probei	Durata turnării probei min	Compoziția chimică, % *)					$C_{echivalent}$	S_c	Numărul de nodule de grafit pe mm²	Diametrul nodulelor de grafit mm
		C	C_{grafit}	Si	S	Mg				
20	0	3,91	0,44	2,08	0,008	0,062	4,63	1,092	26	0,020
21	3	3,66	2,76	2,21	0,018	0,077	4,43	1,037	278	0,019
22	7	3,56	2,90	2,46	0,010	—	4,51	1,034	428	0,015
23	12	3,58	3,06	2,83	0,008	0,061	4,55	1,075	556	0,013
24**)	27	3,52	2,99	3,07	0,018	0,03	4,58	1,086	902	0,011
25	24	3,50	2,97	3,08	0,015	0,03	4,56	1,080	***)	***)

*) În afară de aceasta 0,70%Mn, 0,10%P.
**) După turnarea probei nr. 24 nu s-a adăugat la fontă porția următoare de ferosiliciu, ci creuzetul de metal a fost încălzit într-un cuptor de silită.
***) Separarea grafitului nodular cu un diametru destul de mare (0,02 mm) într-un număr mic (70/mm²) pe fngă grafitul lamelar.

În probele din seria modificată cu adaosuri de ferosiliciu *A* s-a constatat, ca și în seria precedentă, grafit nodular într-o masă cu structura perlito-cementitică. Cantitatea cementitei s-a redus cu creșterea cantității de siliciu introdus în fontă și numai în ultima probă nr. 19 a apărut un grafit nodular foarte mărunt în structura perlito-feritică.

Ferosiliciul *B* a acționat mai intens; chiar după primul adaos, proba nr. 21 a avut grafit nodular în structura perlitică. În probele următoare, turnate după adaosurile succesive ale acestui ferosiliciu, s-a observat o cantitate din ce în ce mai mare de nodule cu diametrul descendent. Acțiunea slabă a siliciului metalic se explică prin oxidarea lui într-un grad mare, deci numai o mică parte trece în fontă. La modificarea cu ferosiliciul *A* și în special cu ferosiliciul *B* creșterea conținutului de siliciu în fontă a fost mai mare (tabelele 9—11).

Rezultatele obținute în ultima serie au fost examinate cu ajutorul metodei statistice. La început s-a determinat coeficientul de corelație pentru dependența numărului de nodule de grafit de conținutul de magneziu în fontă. Calculul efectuat pentru probele cu diametrul de 15 mm a arătat un coeficient foarte mic de corelație = 0,181, ceea ce dovedește că numărul de germeni de cristalizare ai grafitului nodular în fontă nu depinde de conținutul de magneziu. Acest rezultat este conform cu observațiile autorului, constatate în altă lucrare.

S-a analizat care factor are o importanță esențială în procesul de modificare cu ferosiliciu a fontei cu grafit nodular, ținîndu-se seama de: *a*) granulația ferosiliciului, *b*) cantitatea de siliciu adăugată la fontă în formă de ferosiliciu, *c*) cantitatea de siliciu dizolvată în fontă, ca urmare a modificării, *d*) zgura de siliciu introdusă în fontă în timpul modificării, adică diferența între cantitatea de siliciu adăugat la fontă și cantitatea care s-a dizolvat în fontă.

S-au calculat coeficienții de corelație pentru dependența numărului de nodule de grafit (*z*) de cantitatea de siliciu dizolvat în fontă în timpul

modificării (y) şi de granulaţia ferosiliciului (x). Coeficientul total de corelaţie este

$$R = 0{,}814.$$

Această valoare dovedeşte că relaţia între aceste mărimi este esenţială, cu un nivel de probabilitate $p = 0{,}05$, deoarece în condiţiile examinate pentru acest nivel valoarea $T = 5{,}14$, pe cînd pentru coeficientul de corelaţie $R = 0{,}814$ valoarea de calcul T este de 5,57.

Diferiţi coeficienţi de corelaţie între variabile, calculaţi separat pentru fiecare pereche, de variabile, sînt următorii :

$$r_{zy} = 0{,}812, \quad r_{zx} = 0{,}399, \quad r_{yx} = 0{,}423.$$

Dependenţele între variabile se manifestă mai evident dacă se analizează coeficienţii parţiali de corelaţie ; ei reprezintă criteriul dependenţei între două variabile, atunci cînd a treia variabilă îşi menţine valoarea constantă. Coeficienţii parţiali de corelaţie de calcul sînt următorii :

$$r_{zy}(x) = 0{,}932\ ^*)$$

$$r_{zx}(y) = 0{,}201, \quad r_{yx}(z) = 0{,}346.$$

Analiza coeficienţilor de corelaţie de mai sus arată că chiar la un nivel de probabilitate de 0,01 numărul de nodule de grafit în fontă depinde evident de cantitatea de siliciu dizolvat în fontă în procesul de modificare (fig. 16) ; în schimb, influenţa granulaţiei ferosiliciului nu este evidentă. Numărul de nodule de grafit poate fi totuşi legat indirect de granulaţia ferosiliciului, deoarece cantitatea de siliciu, care trece în fontă, depinde de granulaţie. De fapt, coeficientul $r_{yx}(z)$ de corelaţie pentru această dependenţă este mic, însă cauza acestui lucru este traseul neliniar al curbei de regresie (fig. 11).

Pe urmă s-au calculat coeficienţii de corelaţie pentru dependenţa numărului de nodule de grafit (z), de cantitatea de siliciu dizolvat în fontă (y) şi de cantitatea de siliciu introdus în fontă în timpul modificării (x). Pentru a evidenţia mai bine diferenţa între influenţele ultimelor două variabile, nu s-a ţinut seama în calcul de măsurătorile, în care cantitatea totală de siliciu adăugată la fontă a trecut în metal. Coeficientul total de corelaţie este egal

$$R = 0{,}853.$$

Valoarea T de calcul pentru acest coeficient este de 13,6, pe cînd în tabele, chiar pentru nivelul de probabilitate $T = 0{,}01$, se găseşte pentru condiţiile date $T = 6{,}93$. Acest lucru dovedeşte că există o relaţie generală între variabilele analizate. Diferiţii coeficienţi de corelaţie între variabile, calculaţi separat pentru fiecare pereche de variabile, sînt următorii

$$r_{zy} = 0{,}828, \quad r_{zx} = 0{,}639, \quad r_{yx} = 0{,}839.$$

*) Coeficientul de corelaţie parţială $r_{zy}(x)$ determină relaţia între variabilele z şi y însă variabila x are o valoare constantă, adică cu excluderea variabilei x.

Coeficienții de corelație parțiali au valori puțin diferite

$$r_{zy}(x) = 0{,}699,\ r_{zx}(y) = 0{,}184,\ r_{yx}(z) = 0{,}720.$$

Valorile coeficienților parțiali de corelație $r_{zy}(x)$ și $r_{yx}(z)$ arată că există o relație chiar pentru gradul de probabilitate de 0,01.

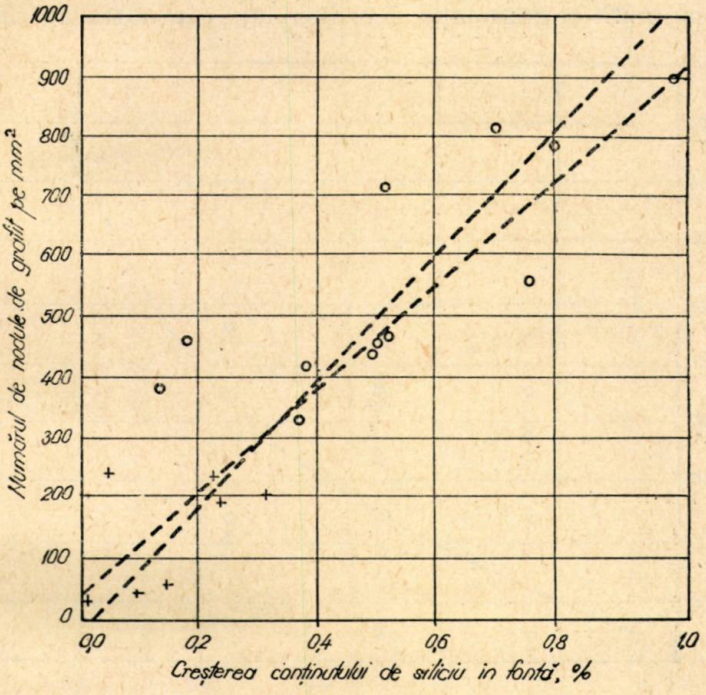


Fig. 16. —Dependența numărului de nodule de grafit de cantitatea de siliciu dizolvat în fontă în timpul modificării.

Pe baza analizei statistice se constată că diferența între coeficienții de corelație parțiali $r_{zy}(x)$, obținuți în ultimele două calcule, este accidentală.

Analiza coeficienților de corelație între numărul de nodule de grafit și cantitatea de siliciu adăugat în fontă în procesul de modificare arată că influența observată este indirectă, ceea ce înseamnă că numărul de nodule de grafit crește o dată cu mărirea cantității de siliciu introdus în fontă, dar numai atît cu cît crește concomitent cantitatea de siliciu, care trece în fontă (fig. 17). Ultimul factor, care ar putea influența asupra numărului de nodule de grafit, este zgura de siliciu introdusă în fontă în timpul modificării. Calculul dovedește totuși că coeficientul de corelație = 0,399 este prea mic, pe cînd în condițiile date ale experienței valoarea absolută a acestui coeficient, chiar pentru gradul de probabilitate de 0,1, trebuie să fie de 0,378 (pentru gradul de probabilitate de 0,01—de 0,561).

Din considerentele de mai sus, se constată că în procesul de modificare cu ferosiliciu, cînd în fontă se formează grafit nodular, agentul esențial este cantitatea de siliciu, care se dizolvă în fontă în timpul operației; cu creșterea acestei mărimi se mărește și numărul de nodule de grafit în fontă.

Analizînd coeficienții de corelație pentru ca relația între diametrul nodulelor de grafit și granulația ferosiliciului, cantitatea de siliciu, care

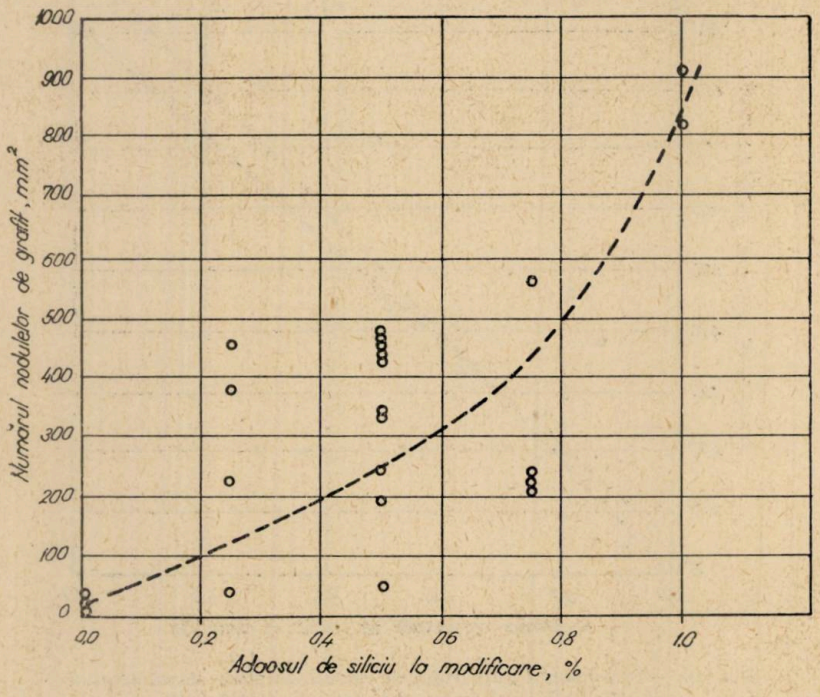


Fig. 17. — Dependența numărului de nodule de grafit de cantitatea de siliciu adăugat la fontă în timpul modificării.

a trecut în fontă și cantitatea de nodule de grafit, s-au obținut rezultate similare. Analiza statistică nu a arătat o relație între diametrul nodulelor de grafit și granulația ferosiliciului folosit pentru modificare, pentru că coeficientul de corelație are abia o valoare de $r = 0{,}173$. Acest fapt este conform cu considerentele analoage privitoare la numărul de nodule.

În schimb, coeficientul de corelație totală între diametrul nodulelor de grafit (z), cantitatea de siliciu dizolvat în fontă în timpul modificării (y) și numărul de nodule de grafit (x) egal 0,918, arată că există o relație evidentă (fig. 18).

Diferiții coeficienți de corelație între aceste variabile, separați pentru fiecare pereche de variabile, sînt următorii :

$$r_{zy} = 0{,}881,\ r_{xz} = -0{,}714,\ r_{yx} = 0{,}903.$$

Aceste valori nu se mai modifică esențial, dacă coeficienții de corelație parțiali se calculează corect.

4. *Influența modificării cu ferosiliciu asupra formării grafitului nodular în lumina teoriilor actuale.* Precum s-a mai menționat în introducere, majoritatea autorilor, care prezintă teorii proprii asupra cristalizării grafitului în fontă, A de S y [8], [9], [10], A. W i t t m o s e r [11], [12], N. G. G h i r ş o v i c i [13], [14], P. I. S t i o p i n [23],

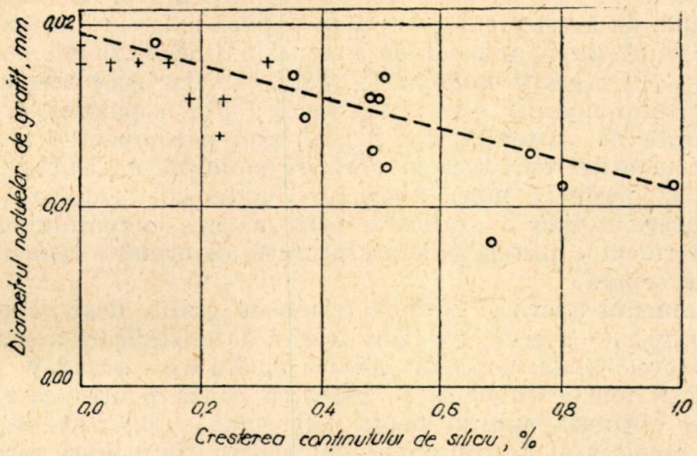


Fig. 18. — Dependența diametrului nodulelor de grafit de cantitatea de siliciu dizolvat în fontă în timpul modificării.

A. A. G o r ş k o v [15] și alții, nu menționează acțiunea ferosiliciului în procesul de formare a grafitului nodulat în fontă. Numai puțini autori, în ipotezele lor asupra cristalizării grafitului nodulat în fontă, țin seama de acțiunea ferosiliciului. Totuși concepțiile lor nu se confirmă în cercetările descrise mai sus. E. P i v o v a r s k y [16], lămurind acțiunea magneziului în fontă, a prezentat un grafic, din care rezultă reducerea numărului maxim de germeni de cristalizare a grafitului în fontă, care apar la răcirea metalului. Relația prezentată nu a fost confirmată experimental.

G. H a l b a r t [17] a explicat formarea grafitului nodular prin apariția în fontă a germenilor compusului chimic Mg_2Si, care cristalizează în sistemul cubic, cu fețe centrate. Această ipoteză nu a fost sprijinită pe nici o experiență și nici pe argumente în favoarea ei.

Acțiunea ferosiliciului a fost prezentată cel mai larg de K. P. B u n i n și G. I. I v a n ț o v [18]. După acești autori, siliciul accelerează autodifuziunea atomilor de fier și în același timp micșorează stabilitatea carburilor. Totuși, după cum apare din rezultatele cercetărilor prezentate mai sus, acțiunea ferosiliciului produce în primul rînd o creștere a numărului de germeni de cristalizare a grafitului nodular în fontă.

S-a încercat să se explice în mod cantitativ acțiunea ferosiliciului la formarea grafitului nodular în fontă într-o altă lucrare a autorului [19] pe baza ipotezei prezentată de J. T. E a s h [20]. După această

ipoteză creşterea germenilor de cristalizare a grafitului este o urmare a stării de suprasaturare locală a fontei cu siliciu şi de aceea se separă mulţi germeni de grafit.

Fenomenele observate arată mai de grabă o cristalizare a grafitului nodular din soluţia suprasaturată de carbon în austenită în stare lichidă, aşa cum constată K. P. Bunin şi G. I. Ivanţov [18], A. de Sy-[9] şi A. Wittmoser [12]; R. P. Dunphy şi W. S. Pellini [21] şi H. Morrogh [22] sînt de asemenea pentru cristalizarea în stare lichidă. În acest mod, s-ar putea explica existenţa a două forme de grafit în fontă după adaosul de magneziu (nemodificată cu ferosiliciu — fig. 8 — 12) : grafit nodular şi grafit lamelar (necompact). Cristalizarea grafitului nodular s-ar putea explica prin separarea din cristalele suprasaturate de austenită, iar a grafitului necompact — prin descompunerea cementitei eutectice la o răcire suficient de lentă (în probe cu diametrul de peste 50 mm). Acţionarea cu ferosiliciu creează posibilităţi de cristalizare rapidă a grafitului prin mărirea numărului de germeni şi prin intermediul austenitei suprasaturate, ca urmare cementita eutectică nu se separă.

Fenomenul apariţiei a două forme de grafit, descrise mai sus, ar putea fi explicat cu greu pe baza teoriei de cristalizare a grafitului nodular în stare lichidă, aşa cum admite E. Pivovarsky [16] şi alţi autori. Ar fi foarte dificil să se găsească cauza pentru care cementita din fontă, obţinută sub influenţa adaosului stabilizant de magneziu, ar da ca rezultat al descompunerii în acelaşi timp două forme diferite de grafit : grafit nodular şi grafit destrămat. Nu s-ar putea explica uşor pentru ce nu dispare grafitul destrămat sub influenţa modificării cu ferosiliciu.

Cercetările prezentate mai sus nu permit să se elaboreze o teorie asupra formării grafitului nodular în fontă. Ele arată evident că, analizîndu-se acest proces, nu se poate omite acţiunea ferosiliciului, care influenţează în mod esenţial asupra formei grafitului şi asupra numărului de germeni de cristalizare ai grafitului nodular. Orice teorie care explică formarea grafitului nodular în fontă trebuie să mai ia în considerare şi acţiunea ferosiliciului.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЧУГУНА ПРИСАДКОЙ ФЕРРОСИЛИЦИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ ШАРОВИДНОГО ГРАФИТА

РЕЗЮМЕ

В статье исследуется влияние модифицирования чугуна присадкой ферросилиция на структуру основной металлической массы, на вид, размеры и распределение графитовых выделений.

На основании произведенных исследований установлено, что модифицирование чугуна, обработанного магнием, путем присадки

ферросилиция ведет к увеличению количества зародышей кристаллизации шаровидного графита, к уменьшению диаметра зерен графита, а также к уплотнению графитовых выделений.

Объясняется воздействие ферросилиция, сравнительно с влиянием скорости охлаждения на структуру.

Показывается влияние количества, зернистости и степени растворения ферросилиция в чугуне.

Оценка результатов опытов производится на основе расчета коэффициентов соотношения зависимости количества графитовых зерен от количества кремния, растворенного в чугуне при модифицировании и от зернистости ферросилиция. Анализ коэффициентов соотношения между количеством графитовых зерен и количеством присаженного в чугун кремния показывает, что количество зерен возрастает пропорционально количеству кремния, растворенного в чугуне. Следовательно, в процессе модифицирования главным фактором является количество кремния, которое растворяется в чугуне.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Количество (a) и диаметр (b) графитовых глобулей в зависимости от расстояния поверхности образца диаметром 200 мм, отлитого после обработки магнием (1), после первой присадки ферросилиция (2) и после второй присадки ферросилиция (3).

Рис. 2. — Графит непосредственно под поверхностью (a) и посередине образца (b) диаметром в 100 мм, отлитого после первой присадки ферросилиция (без травления, × 100).

Рис. 3. — Количество (a) и диаметр (b) графитовых глобулей, в зависимости от диаметра образца отлитого из чугуна, обработанного магнием (1), после первой присадки ферросилиция (2) и после второй присадки ферросилиция (3).

Рис. 4. — Структура образцов диаметра 20 мм (a), 100 мм (b) и 200 мм (c), отлитых после обработки чугуна магнием.

Рис. 5. — Графит в образцах диаметра 100 мм (a) и 200 мм (b), отлитых после обработки чугуна магнием (без травления, × 100).

Рис. 6. — Графит в образце диаметра 20 мм, отлитого после первой присадки ферросилиция (без травления, × 100).

Рис. 7. — Структура образца, диаметра 20 мм (a), 100 мм (b) и 200 мм (c), отлитых после первой присадки ферросилиция (травление ниталем, × 100).

Рис. 8. — Графит в образце диаметром 20 мм отлитого после присадки ферросилиция (без травления, × 100).

Рис. 9. — Структура образцов диаметром 20 мм (a) и 200 мм (b), отлитых после второй присадки ферросилиция (травление ниталем, × 100).

Рис. 10. — Графит в отлитом образце, после выдержки сфероидального чугуна в жидком состоянии при температуре в 1 300° C, в течение 10 минут (без травления, × 100). a) обработанный магнием b) обработанный магнием и модифицированный ферросилицием.

Рис. 11. — Зависимость количества кремния, растворенного в чугуне во время модифицирования с присадкой 0,5% Si от средней зернистости ферросилиция.

Рис. 12. — Структура образца, диаметром 15 мм, модифицированного ферросилицием A, зернистостью 0,0—0,053 мм (травление ниталем, × 500).

Рис. 13. — Структура образца, диаметром 20 мм, модифицированного ферросилицием A, зернистостью 0,105—0,149 мм (травление ниталем, × 500).

Рис. 14. — Шаровидный графит в образце диаметром 3 мм (a) и 20 мм (b), модифицированным присадкой 0,25 % Si (без травления, × 100).

Рис. 15. — Шаровидный графит в образце диаметром 3 мм, модифицированным присадкой 0,50 % Si (без травления, × 100).

Рис. 16. — Зависимость количества графитовых зерен от количества кремния, растворенного во время модифицирования в чугуне.

Рис. 17. — Зависимость количества графитовых зерен от количества кремния, присаженного в чугун во время модифицирования.

Рис. 18.— Зависимость диаметра зерна графита от количества кремния, растворенного в чугуне во время модифицирования.

INFLUENCE DE LA MODIFICATION SUBIE PAR LA FONTE AU FERROSILICIUM SUR LA FORMATION DU GRAPHITE NODULAIRE

RÉSUMÉ

On étudie l'influence de la modification subie par la fonte traitée au magnésium sur la structure de la masse métallique de base, la forme, la grandeur et la distribution des séparations du graphite.

Comme conséquence des recherches effectuées on est arrivé à la conclusion que la modification provoquée par le ferrosilicium dans la fonte traitée au magnésium, entraîne l'augmentation du nombre des germes de cristallisation du graphite nodulaire, la diminution du diamètre des nodules de graphite ainsi que la compacité des séparations du graphite.

L'action du ferrosilicium est expliquée par rapport à l'influence de la vitesse de refroidissement sur la structure.

On indique l'influence de la quantité, de la granulométrie et du degré de dissolution du ferrosilicium dans la fonte.

Les résultats des expériences sont examinés ayant comme base le calcul des coefficients de corrélation pour la dépendance du nombre des nodules de graphite de la quantité de silicium dissous dans la fonte pendant la modification ainsi que de la granulométrie du ferrosilicium. L'analyse des coefficients de corrélation entre le nombre des nodules de graphite et la quantité de silicium ajoutée à la fonte dans le processus de modification, fait ressortir que le nombre de nodules augmente dans la quantité de silicium dissous dans la fonte.

Par conséquent, dans le processus de modification, le facteur essentiel c'est la quantité de silicium dissous dans la fonte.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Nombre (*a*) et diamètre (*b*) des nodules de graphite, en fonction de la distance à la surface de l'échantillon ayant 200 mm comme diamètre, coulés après le traitement au magnésium (*1*), après la première addition de ferrosilicium (*2*) et après la seconde addition de ferrosilicium (*3*).

Fig. 2. — Du graphite près de la surface (*a*) et au milieu de l'échantillon (*b*) ayant le diamètre de 100 mm, coulé après la première addition de ferrosilicium (sans attaque, 100×).

Fig. 3. — Nombre (*a*) et diamètre (*b*) des nodules de graphite en fonction du diamètre des échantillons coulés après le traitement au magnésium de la fonte (*1*), après la première addition de ferrosilicium (*2*) et après la seconde (*3*).

Fig. 4. — Structure des échantillons ayant le diamètre de 20 mm (*a*), de 100 mm (*b*) et de 200 mm (*c*), coulés après traitement au magnésium.

Fig. 5. — Le graphite dans les échantillons ayant le diamètre de 100 mm (*a*) et 200 mm (*b*), coulés après le traitement au magnésium (sans attaque, 100×).

Fig. 6. — Le graphite dans l'échantillon à 20 mm de diamètre, coulé après la première addition de ferrosilicium (sans attaque, 100×).

Fig. 7. — La structure des échantillons à 20 mm (*a*), 100 mm (*b*) et 200 mm (*c*) de diamètre, coulés après la première addition de ferrosilicium (attaque au nital, 100×).

Fig. 8. — Le graphite dans l'échantillon à 20 mm de diamètre, coulé après avoir ajouté une quantité double de ferrosilicium (sans attaque, 100×).

Fig. 9. — La structure des échantillons à 20 mm (*a*) et 200 mm (*b*) de diamètre, coulés après avoir ajouté une quantité double de ferrosilicium (attaque au nital, 100×).

Fig. 10. — Le graphite dans l'échantillon coulé après le maintien de la fonte à graphite nodulaire, à l'état liquide, pendant 10 minutes à la température de 1 300° C (sans attaque, 100×).

a) traitement au magnésium;

b) traitement au magnésium et modification par addition de ferrosilicium.

Fig. 11. — Dépendance de la quantité de silicium dissous dans la fonte pendant la modification produite par une addition de 0,5% silicium de la granulométrie moyenne du ferrosilicium.

Fig. 12. — La structure de l'échantillon, à 15 mm de diamètre, modifiée au ferrosilicium *A*, la granulométrie étant de 0,0—0,053 mm (attaque au nital, 500×).

Fig. 13. — La structure de l'échantillon à diamètre de 20 mm, modifiée au ferrosilicium *A*, la granulométrie étant de 0,105—0,149 mm (attaque au nital, 500×).

Fig. 14. — Le graphite nodulaire dans les échantillons de 3 mm (*a*) et de 20 mm (*b*) de diamètre modifiés par une addition de 0,25% Si (sans attaque, 100×).

Fig. 15. — Le graphite nodulaire dans l'échantillon à diamètre de 3 mm, modifié par une addition de 0,50% Si (sans attaque, 100×).

Fig. 16. — Dépendance du nombre des nodules de graphite de la quantité de silicium dissous dans la fonte pendant la modification.

Fig. 17. — Dépendance du nombre des nodules de graphite de la quantité de silicium ajoutée à la fonte pendant la modification.

Fig. 18. — Dépendance du diamètre des nodules de graphite de la quantité de silicium dissous dans la fonte pendant la modification.

BIBLIOGRAFIE

1. I. C. H. HUGHES, Foundry Trade Journal, 93, *1882*, 349 (1952).
2. B. MARINCEK, *Congresul Internațional de turnătorie*. Paris, CI-25, 1953.
3. A. JANKOWSKI, J. PIASKOVSKI, J. KUMOR, Przeglad Odlewnictwa, *4*, 89 (1959).
4. J. PIASKOWSKI, Przeglad Odlewnictwa, *4*, 115 (1953).
5. A. de Sy, R. COLETTE, Fonderie belge, *20*, 31 (1949).
6. J. PIASKOWSKI, Prace Instytutu Odlewnictwa, *4*, 233 (1954).
7. — Przeglad Odlewnictwa, *1*, 4 (1955).
8. A. de SY, Fonderie belge, *1*, 1433 (1949).
9. — Revue universelle de Mines, *8*, 269 (1950).
10. — Fonderie belge, *3*, 41 (1952).
11. A. WITTMOSER, Giesserei, **38**, 469 (1951).
12. — Giesserei, Technisch-Wissenschaftliche Beihefte, *6/8*, 323 (1952).
13. Н. Г. ГИРШОВИЧ, Литейное производство, *1*, 17 (1951).
14. — Литейное производство, *5*, 16 (1952).
15. А. А. ГОРШКОВ, Литейное производство, *3*, 17 (1955).
16. E. PIWOWARSKY, Giesserei, Technisch-Wissenschaftliche Beihefte, *1*, 23 (1949).
17. G. HALBART, Fonderie belge, *21*, 5 (1949).
18. К. П. БУНИН, Г. И. ИВАНЦОВ, Доклады Академии Наук СССР, **72**, *6*, 1051 (1950).
19. J. PIASKOWSKI, Prace Instytutu Odlewnictwa, *3*, 203 (1954).
20. J. T. EASH, Transaction of the American Foundrymen's Association, **49**, 887 (1941).
21. R. P. DUNPHY, W. S. PELLINI, *Mémoires du Congrès International de Fonderie*. Bruxelles, 1951, 13.
22. H. MORROGH, Journal of the Iron and Steel Institute, **176**, *4*, 378 (1954).
23. Н. И. СТЕПИН, Литейное производство, *5*, 13 (1952).

STUDIU ASUPRA CEMENTĂRII CU SILICIU A FONTELOR CU GRAFIT NODULAR

DE

TRAIAN DUMITRESCU şi colaboratori

Siliciul ca element de aliere are o influenţă deosebit de favorabilă asupra unei serii de proprietăţi fizice şi chimice ale fontelor. Siliciul, în proporţie de 6—9%, imprimă fontelor o bună stabilitate structurală la temperaturi ridicate şi o foarte bună rezistenţă la oxidare, iar în proporţie de 14—18% conferă fontelor o excepţională rezistenţă la coroziune chimică, îndeosebi în acid azotic, sulfuric şi în acizi organici, la orice concentraţii şi chiar şi la cald. Fontele cu 5—6% siliciu, ca fonte refractare şi cele cu 14—18% siliciu, ca fonte antiacide, datorită caracteristicilor specifice pe care le posedă cît şi preţului de cost relativ mic au pătruns în industrie; este însă de observat că utilizarea lor este relativ limitată datorită numeroaselor neajunsuri pe care le prezintă. Creşterea conţinutului de siliciu în fonte produce o micşorare pronunţată a proprietăţilor de rezistenţă şi îndeosebi a celor de plasticitate, în aşa măsură încît încă de la un conţinut de 4% siliciu fontele pot fi calificate ca fragile. La 14—18% siliciu, fragilitatea fontelor este atît de mare încît poate fi comparată cu aceea a sticlei. În paralel cu micşorarea plasticităţii scade şi capacitatea de prelucrare, atît de mult încît, în general, piesele din fontă antiacidă nu se prelucrează mecanic. Micşorarea proprietăţilor de rezistenţă şi de plasticitate într-o măsură atît de mare produce neajunsuri grave atît în exploatarea pieselor, întrucît la cele mai mici jocuri mecanice crapă, cît şi în cursul fabricaţiei. Astfel, în cazul fabricaţiei pieselor din fontă antiacidă cu 14—18% Si, literatura citează rebuturi de 80%, prin crăparea pieselor ca urmare îndeosebi a şocurilor termice [13]. Elaborarea şi turnarea fontei silicioase, mai ales a celei antiacide, este foarte dificilă şi îndeosebi datorită faptului că siliciul în proporţie mare măreşte capacitatea fontei lichide de a absorbi hidrogenul din umiditatea materialelor de încărcare şi chiar şi din cea atmosferică. Eliminarea hidrogenului în cursul solidificării, atunci cînd se găseşte în proporţie mare, produce umflarea pieselor

— debordarea lichidului din forme — sau, în cel mai bun caz, conduce la obţinerea unui material cu porozitate pronunţată. Din aceste motive, în mod curent, pentru obţinerea de piese sănătoase elaborarea fontei lichide se face în două etape : prima constă din topirea, alierea şi turnarea fontei în lingouri, iar cea de-a doua cuprinde retopirea lingourilor şi turnarea pieselor [13].

Un mijloc de ameliorare a proprietăţilor fontelor silicioase, experimentat de autorii prezentei lucrări, constă în tratamentul lor cu magneziu în scopul nodulizării grafitului [1], [2], [3]. Nodulizarea grafitului în fontele cu 4,5 — 6% Si are ca efect atît îmbunătăţirea rezistenţei la oxidare şi stabilităţii structurale la temperaturi ridicate, cît şi o apreciabilă majorare a valorilor numerice ale caracteristicilor de rezistenţă, a elasticităţii, a rezistenţei la uzură şi chiar şi a prelucrabilităţii prin aşchiere. Este totuşi de semnalat că aceste fonte sînt lipsite de plasticitate şi au chiar un slab caracter de fragilitate [1], [2], [12]. Tratamentul cu magneziu al fontelor silicioase antiacide, cu 14—18% Si, are o influenţă favorabilă atît asupra proprietăţilor fizico-chimice cît şi asupra celor de rezistenţă. Fontele antiacide cu grafit nodular, în comparaţie cu cele cu grafit lamelar, sînt mai compacte, sînt mai rezistente la coroziune chimică şi au valori mai ridicate pentru rezistenţa de rupere la tracţiune. Totuşi, aceste fonte sînt foarte dure, se prelucrează foarte greu şi păstrează caracterul de fonte foarte fragile.

Un alt mijloc de a folosi efectele favorabile ale siliciului asupra rezistenţei la oxidare şi la coroziune chimică a materialelor metalice fieroase constă în cementarea lor cu siliciu. Caracteristicile fizico-mecanice ale materialului cementat rămîn neschimbate, în felul acesta putînd realiza piese care la suprafaţă, datorită conţinutului ridicat în siliciu, să aibă o foarte bună rezistenţă la coroziune sau la oxidare, iar în miez să posede caracteristici superioare de rezistenţă, de plasticitate şi de prelucrabilitate.

Cementarea cu siliciu a oţelurilor aliate şi nealiate, cu diferite conţinuturi în carbon, a fost studiată relativ mult şi rezultatele unora dintre cercetări sînt foarte interesante [7], [8], [9], [10], [11], [14]. Cercetările efectuate în legătură cu cementarea cu siliciu a fontelor cenuşii au stabilit că din cauza conţinutului ridicat în sulf, pe de o parte, şi din cauza „creşterii" la temperatura de tratament, pe de altă parte, calitatea stratului siliciat este nesatisfăcătoare [6], [14].

Scopul prezentei lucrări. Ţinînd seama de faptul că fontele cu grafit nodular au proprietăţi mecanice superioare, atît de rezistenţă, cît şi de plasticitate, că au un conţinut de sulf foarte mic şi că nu prezintă fenomenul de creştere — din toate aceste puncte de vedere fiind mai apropiate de oţeluri decît de fontele cenuşii obişnuite — ne-am propus a studia condiţiile de cementare cu siliciu a acestor fonte şi proprietăţile lor după cementare. În paralel, ne-am propus aceleaşi obiective pentru fontele cu grafit lamelar obişnuite cît şi pentru fontele modificate cu grafit lamelar cu conţinut foarte mic de sulf.

Stabilirea condiţiilor de lucru. Au fost studiate condiţiile de cementare cu siliciu în mediu solid, folosind ca cement un amestec de ferosiliciu, şamotă şi clorură de amoniu. Ferosiliciul şi şamota au fost măcinate în

grăunți fini, cu dimensiunile de 0,2 mm și au fost amestecate pe cale mecanică cu clorura de amoniu astfel încît să se obțină un amestec cît mai omogen.

Cercetările pentru stabilirea condițiilor de cementare au fost efectuate pe o fontă cenușie ordinară cu un conținut relativ mare de sulf, o fontă modificată cu grafit lamelar, cu un conținut mic de sulf și pe o fontă cu grafit nodular. Compozițiile chimice ale fontelor studiate sînt arătate în tabela 1.

Tabela 1

Compozițiile chimice ale fontelor cementate cu siliciu

Calitatea fontei	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Mg %
Fontă cenușie ordinară	3,30	2,15	0,48	0,15	0,089	—
Fontă modificată cu grafit lamelar	3,23	2,20	0,51	0,16	0,022	—
Fontă modificată cu grafit nodular	3,18	2,18	0,40	0,13	0,010	0,088

S-au folosit epruvete cilindrice cu diametrul de 15 mm și înălțimea de 15 mm. Epruvetele nu au fost rectificate sau șlefuite, după prelucrarea la strung.

Experiențele de cementare cu siliciu au fost făcute într-un cuptor electric cu baghete de silită în cutii închise, modul de împachetare a epruvetelor în cement fiind identic cu acela folosit în mod curent la cementarea cu carbon. Încălzirea a durat în medie 4 ore, iar răcirea în medie 12 ore, fiind făcută în cuptor cu ușa închisă, pînă la temperatura de 200°C.

Compoziția amestecului. Cercetările au urmărit a stabili proporțiile optime de ferosiliciu și clorură de amoniu și calitatea cea mai indicată pentru ferosiciliul folosit. Determinarea acestor factori a fost făcută prin aprecierea calității stratului siliciat, reprezentată prin grosime, aderență și lipsă de fragilitate. În toate cazurile, cementarea a fost efectuată la temperatura de 1000°C, timp de 4 ore, folosind următoarea rețetă de bază : 40%FeSi, 60% șamotă și 1% NH_4Cl.

Pentru determinarea cantității de ferosiliciu față de greutatea epruvetelor am folosit ferosiliciu cu 75%Si. Condițiile studiate și rezultatele obținute sînt arătate în tabela 2.

Rezultatele obținute ne permit a stabili că din punct de vedere practic cementarea cu siliciu a fontelor cenușii ordinare nu este posibilă și în această privință sîntem în acord cu concluzia lui H. K. Ihrig [14]. Cementarea cu siliciu poate duce la rezultate satisfăcătoare în cazul fontelor modificate cu grafit lamelar, cu conținut foarte mic de sulf, de ordinul 0,02% și în cazul fontelor cu grafit nodular. Rezultate optime se obțin atunci cînd cantitatea de ferosiliciu conținută de cement este egală cu greutatea pieselor cementate.

O altă serie de experiențe au fost efectuate cu ferosiliciu cu 45% Si și cu 90% Si, în condiții identice cu acelea folosite pentru ferosiliciu cu 75%Si. Rezultatele obținute au fost în general inferioare ace-

Tabela 2

Influenţa cantităţii de ferosiliciu asupra calităţii stratului siliciat

Raportul dintre greutatea ferosiliciului şi greutatea epruvetelor	Calitatea fontei	Calitatea stratului siliciat
1/10	Fontă cenuşie ordinară	Stratul este inexistent
	Fontă modificată cu grafit lamelar	Stratul este aproape inexistent
	Fontă modificată cu grafit nodular	Stratul este aproape inexistent
1/2	Fontă cenuşie ordinară	Stratul este foarte subţire şi foarte friabil
	Fontă modificată cu grafit lamelar	Stratul este subţire şi friabil
	Fontă modificată cu grafit nodular	Stratul este subţire şi friabil
1/1	Fontă cenuşie ordinară	Stratul este gros, friabil şi neuniform
	Fontă modificată cu grafit lamelar	Stratul este aderent, compact, gros şi uniform
	Fontă modificată cu grafit nodular	Stratul este aderent, compact, gros şi uniform
2/1	Fontă cenuşie ordinară	Stratul este gros, friabil şi neuniform
	Fontă modificată cu grafit lamelar	Stratul este foarte gros, friabil şi neuniform
	Fontă modificată cu grafit nodular	Stratul este foarte gros, friabil şi neuniform

lora obţinute cu ferosiliciu cu 75%Si. Stratul obţinut cu ferosiliciu cu 45%Si a fost subţire şi foarte friabil, iar stratul obţinut cu ferosiliciu cu 90%Si a fost gros, cu aderenţă insuficientă şi cu porozitate pronunţată.

Folosind ferosiliciu cu 75%Si, în greutate egală cu a epruvetelor tratate, am variat cantitatea de clorură de amoniu în limitele 0,25—3,00%, din greutatea cementului. Proporţiile studiate şi rezultatele obţinute sînt arătate în tabela 3. Cele mai bune rezultate, privite din punctul de vedere al aderenţei, compactităţii şi fragilităţii stratului siliciat au fost obţinute cu cementul în a cărui compoziţie clorura de amoniu intră în proporţie de 1%. Pentru conţinuturi mai mici, stratul siliciat este subţire şi friabil, iar pentru conţinuturi mai mari este gros şi lipsit de aderenţă.

Influenţa temperaturii şi duratei de cementare asupra adîncimii stratului siliciat. A fost cercetată influenţa temperaturii în intervalul 950 — 1100 °C şi influenţa duratei de cementare în intervalul 2 —10 ore, atît pe epruvete din fontă cu grafit nodular, cît şi pe epruvete din fontă modificată

Tabela 3

Influența cantității de clorură de amoniu asupra calității stratului siliciat

Proporția de clorură de amoniu în cement %	Calitatea stratului siliciat
0,25	Stratul este aproape inexistent
0,50	Stratul este subțire și friabil
1,00	Stratul este aderent și compact
2,00	Stratul este gros, friabil și cu tendință accentuată de cojire
3,00	Stratul este foarte gros, friabil și cu tendință foarte pronunțată de cojire

cu grafit lamelar. În toate cazurile cementarea cu siliciu a fost făcută în condițiile stabilite anterior ca optime. Fiecare experiență a fost făcută pe cîte șase epruvete și a fost repetată, pentru verificarea rezultatelor, pe un număr egal de epruvete.

Condițiile de lucru și rezultatele obținute sînt cuprinse în tabelele 4 și 5 și sînt ilustrate în diagramele din figurile 1 și 2.

Tabela 4

Influența temperaturii și duratei de cementare asupra adîncimii stratului siliciat, pentru fonta de grafit nodular

Temperatura de cementare cu siliciu °C	Adîncimea stratului siliciat, în mm, pentru o durată de cementare de :				
	2 ore	4 ore	6 ore	8 ore	10 ore
950	0,06—0,10	0,34—0,60	0,60—0,95	0,80—1,20	1,00—1,40
1000	0,40—0,70	1,00—1,30	1,50—1,80	1,70—2,00	1,80—2,20
1050	0,80—1,10	1,50—1,90	1,80—2,20	2,00—2,30	2,10—2,40
1100	0,80—1,20	1,60—2,00	1,85—2,30	2,10—2,40	2,20—2,50

Tabela 5

Influența temperaturii și duratei de cementare asupra adîncimii stratului siliciat, pentru fonta modificată cu grafit lamelar

Temperatura de cementare cu siliciu °C	Adîncimea stratului siliciat, în mm, pentru o durată de cementare de :				
	2 ore	4 ore	6 ore	8 ore	10 ore
950	0,03—0,08	0,28—0,48	0,49—0,85	0,68—1,00	0,78—1,20
1000	0,35—0,64	0,85—1,11	1,19—1,42	1,50—1,70	1,60—1,90
1050	0,70—1,00	1,29—1,60	1,65—1,90	1,80—2,00	1,95—2,16
1100	0,82—1,10	1,45—1,90	1,75—2,10	1,90—2,20	2,00—2,25

Creșterea temperaturii și duratei de cementare au ca efect mărirea adîncimii stratului siliciat într-o măsură și într-un ritm puțin mai pronunțat pentru fonta cu grafit nodular, decît pentru fonta cu grafit lamelar.

Pentru fiecare din temperaturile studiate, creșterea adîncimii stratului siliciat este mai energică pînă la durata de 6 ore și ceva mai lentă pentru durate mai mari. Acest fenomen este cu atît mai evident cu cît temperatura de cementare este mai mare. Pentru orice durată de cemen-

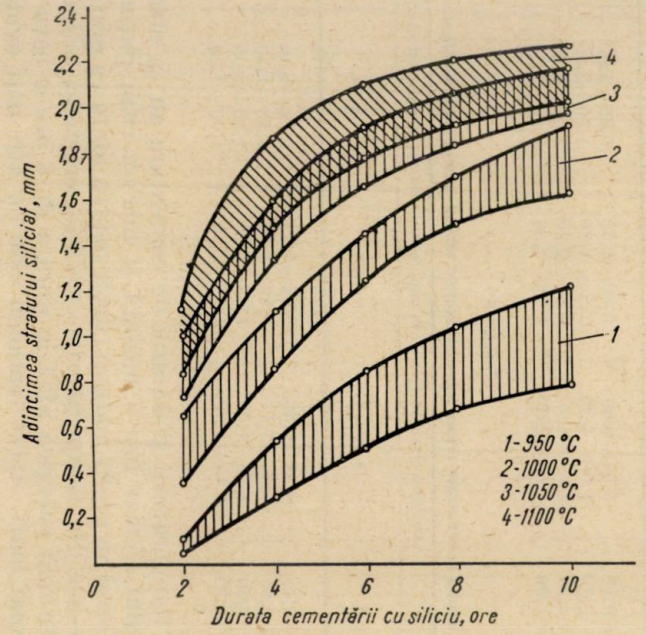


Fig. 1. — Influența temperaturii și duratei de cementare asupra adîncimii stratului siliciat pentru fonta cu grafit nodular.

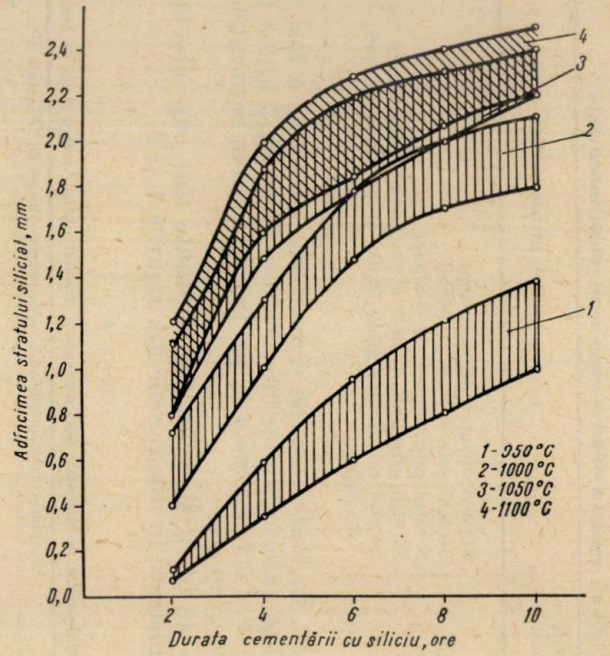


Fig. 2. — Influența temperaturii și duratei de cementare asupra adîncimii stratului siliciat pentru fonta modificată cu grafit lamelar.

tare, în intervalul 8—10 ore, influența temperaturii asupra adîncimii stratului siliciat se manifestă puternic, pînă la 1050°C, pentru ca la temperaturi mai mari, la 1100°C, influența să fie aproape similară cu aceea de la 1050°C.

Influența temperaturii și duratei de cementare cu siliciu asupra greutății epruvetelor. Creșterea temperaturii și duratei de cementare cu siliciu are ca efect majorarea greutății epruvetelor, indiferent de calitatea fontei tratate. În tabela 6 și în figurile 3 și 4 sînt prezentate, respectiv ilustrate, creșterile în greutate în funcție de condițiile de tratament.

Tabela 6

Influența cementării cu siliciu asupra creșterii în greutate a epruvetelor

Calitatea fontei	Temperatura °C	Creșterea greutății epruvetelor, în mg/cm², în timpul cementării cu siliciu, pentru o durată de:				
		2 ore	4 ore	6 ore	8 ore	10 ore
Fontă cu grafit nodular	950	34	53	72	86	82
Fontă modificată cu grafit lamelar		33	45	62	78	75
Fontă cu grafit nodular	1000	53	80	118	130	118
Fontă modificată cu grafit lamelar		37	67	103	113	102
Fontă cu grafit nodular	1050	94	120	140	148	136
Fontă modificată cu grafit lamelar		72	92	120	130	109
Fontă cu grafit nodular	1100	98	115	148	125	105
Fontă modificată cu grafit lamelar		77	95	108	96	85

Pentru ambele calități de fontă curbele de variație a greutății epruvetelor au aceeași alură. Pentru temperaturile de 950, 1000 și 1050°C prezintă un maximum pentru durata de cementare de 8 ore, iar pentru temperatura de 1100°C, curbele prezintă un maximum pentru durata de cementare de 6 ore.

Datele existente în literatura de specialitate asupra variației greutății epruvetelor de oțel în timpul cementării cu siliciu nu sînt concordante. Astfel A. N. Minchevici [5] indică o creștere în greutate, în timp ce A. S. Agondjanian, N. S. Gorbunov și H. K. Ihrig [6], [10], [14] susțin că în timpul cementării cu siliciu are loc o micșorare a greutății epruvetelor, ca urmare a dizolvării siliciului în fier.

Creșterea greutății epruvetelor în cursul cementării cu siliciu, o putem atribui faptului că în timpul procesului de cementare în condițiile în care am lucrat, aportul de atomi de siliciu a fost foarte mare, astfel că fenomenul de depunere a atomilor de siliciu pe suprafața metalului s-a desfășurat cu o viteză mai mare decît fenomenul de difuziune. Existența ramurilor descendente pe curbele de variație a greutății epruvetelor poate fi atribuită fie unei desfășurări mai energice a difuziunii ato-

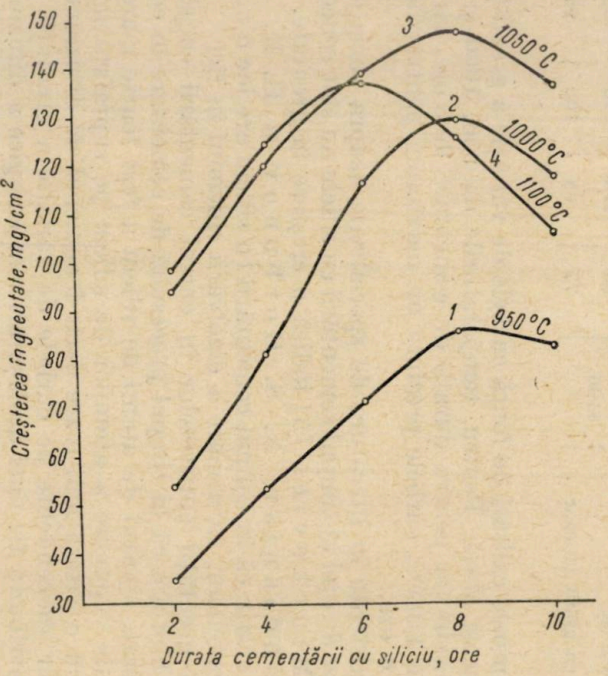


Fig. 3. — Influenţa temperaturii şi a duratei de cementare asupra creşterii în greutate a epruvetelor din fontă cu grafit nodular.

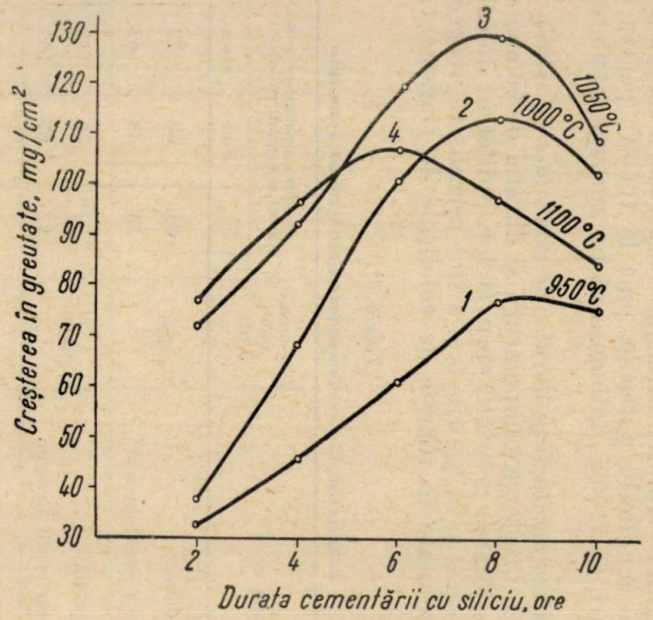


Fig. 4. — Influenţa temperaturii şi a duratei de cementare asupra creşterii în greutate a epruvetelor din fontă cu grafit lamelar.

milor de siliciu, fie prezenței unui număr mai mare de pori în stratul siliciat.

Influența temperaturii și duratei de cementare cu siliciu asupra dimensiunilor epruvetelor. Dimensiunile epruvetelor cementate cu siliciu cresc cu temperatura și durata tratamentului, așa cum se arată în tabela 7.

Creșterea dimensiunilor epruvetelor este consecința faptului că stratul siliciat are un volum specific mare, atît datorită distorsiunii rețelei cristaline a fierului provocată de prezența atomilor de siliciu cît și existenței unui număr mare de pori. În cazul fontelor cu grafit lamelar fenomenul creșterii fontei contribuie într-o mare măsură la modificarea dimensiunilor epruvetelor.

Compoziția chimică a epruvetelor siliciate. Conținutul în siliciu variază în limite foarte largi, de la conținutul inițial al fontei, în miez, pînă la aproximativ 17% siliciu, în stratul superficial. Pentru a determina variația conținutului de siliciu, în limitele arătate, pe o adîncime cuprinsă între 0,5—2,5 mm, am folosit metoda spectrografică locală [15]. În acest scop, a fost necesar să se stabilească o metodă de analiză cu excitare cît mai superficială posibil, care să permită executarea determinărilor de siliciu din 0,10 în 0,10 mm. Pentru aceasta, contraelectrodul a fost confecționat dintr-o sîrmă de cupru electrolitic, cu diametrul de 10 mm, strunjit la vîrf pe 2—3 mm, cu un unghi de 36°. Lucrînd cu acest contraelectrod, pătrunderea prin scînteiere a fost sub 0,10 mm.

Ca etaloane s-au folosit fonte nealiate, fonte aliate cu siliciu și epruvete sintetice obținute prin topire, din pulbere de fier electrolitic și ferosiliciu, în diferite proporții.

Determinările au fost făcute în următoarele condiții :

Excitarea : generator de scînteie Feussner,
tensiunea : 12 000 V,
capacitatea : 4 500 pF,
selfinducția : 0,8 mH.

Electrozii : epruvete de analizat, cilindri cu ∅ 15 mm și înălțimea 15 mm,
contraelectrodul din cupru electrolitic cu ∅ 10 mm, strunjit cu vîrful conic cu un unghi de 36°.

Înregistrarea spectrelor : — spectrograf Qu 24 U. V. Zeiss,
— expunerea 20 secunde, fără prescînteiere,
— deschiderea fantei 20 μ.

Materialul fotografic : — plăci spectrale blau rapid,
— revelator : metol-hidrochinonă,
— fixator hiposulfit-bisulfit,
— linii folosite : Cu 2961,17 Å,
Si 2987,65 Å,

Fotometrie : Fotometru rapid Zeiss,
Deschiderea fantei 1/3 din grosimea liniei spectrale.

Tabela 7

Influența temperaturii și duratei de cementare asupra dimensiunilor epruvetelor cementate cu siliciu

Calitatea fontei	Temp. °C	Variația dimensiunii probelor cementate cu siliciu, în mm, pentru o durată de cementare de:									
		2 ore		4 ore		6 ore		8 ore		10 ore	
		Creșterea înălțimii	Creșterea diametrului	Creșterea înălțimii	Creșterea diametrului	Creșterea înălțimii	Creșterea diametrului	Creșterea înălțimii	Creșterea diametrului	Creșterea înălțimii	Creșterea diametrului
Fontă cu grafit nodular	950	0,6—0,9	0,7—0,9	0,8—1,0	0,8—1,2	1,4—1,5	1,4—1,5	1,8—2,0	1,7—2,1	1,9—2,1	1,8—2,2
Fontă modificată cu grafit lamelar		0,7—1,0	0,8—1,0	0,9—1,1	0,9—1,3	1,5—1,7	1,5—1,7	2,0—2,3	1,9—2,4	2,2—2,4	2,1—2,5
Fontă cu grafit nodular	1000	0,9—1,1	0,9—1,2	1,2—1,4	1,2—1,5	1,5—1,8	1,7—2,0	1,8—2,1	1,9—2,1	2,1—2,3	2,3—2,5
Fontă modificată cu grafit lamelar		1,0—1,2	1,0—1,3	1,3—1,5	1,3—1,7	1,7—2,0	1,9—2,3	2,1—2,4	2,2—2,4	2,4—2,6	2,6—2,9
Fontă cu grafit nodular	1050	1,2—1,4	1,3—1,6	2,0—2,4	2,0—2,3	2,4—2,7	2,3—2,5	2,6—2,8	2,6—2,7	2,8—3,0	2,7—2,8
Fontă modificată cu grafit lamelar		1,3—1,5	1,4—1,8	2,2—2,5	2,2—2,5	2,7—3,1	2,6—2,8	3,0—3,2	3,0—3,1	3,2—3,4	3,1—3,2
Fontă cu grafit nodular	1100	1,6—1,7	1,6—1,8	1,9—2,1	2,0—2,1	2,2—2,5	2,7—3,0	2,4—2,7	2,8—3,1	2,8—3,0	2,9—3,1
Fontă modificată cu grafit lamelar		1,8—1,9	1,8—2,0	2,1—2,3	2,2—2,3	2,5—2,8	3,1—3,4	2,7—3,1	3,2—3,5	3,2—3,4	3,3—3,5

Fig. 5. — × 800 ; fără atac. Zona de trecere de la stratul siliciat la materialul de bază.

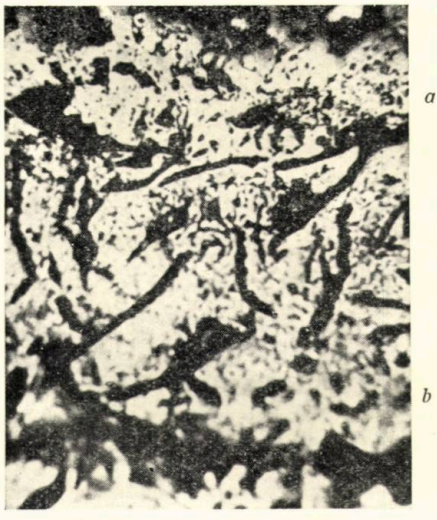


Fig. 6. — × 100 ; fără atac. Microstructura stratului siliciat al fontei modificate cu grafit lamelar.

a = margine ; *b* = zona de trecere de la stratul siliciat la materialul de bază.

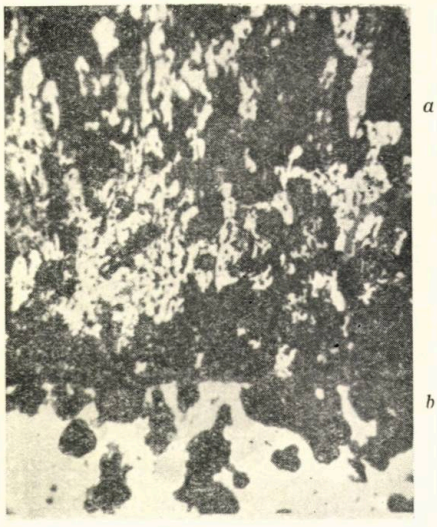


Fig. 7. — × 100 ; fără atac. Microstructura stratului siliciat al fontei cu grafit nodular.

a = margine; *b* = zona de trecere de la stratul siliciat la materialul de bază.

Din determinările făcute s-a constatat că, în general, concentrația siliciului în stratul siliciat crește cu temperatura și durata de concentrare, conform datelor exemplificate în tabela 8. Semnalăm că atît fonta cu

Tabela 8

Variația conținutului în siliciu în funcție de condițiile de cementare

Condițiile de cementare cu siliciu		Adîncimea stratului mm	Conținutul de siliciu %	
Temperatura °C	Durata ore		Fonta cu grafit nodular	Fonta modificată cu grafit lamelar
950	4	0,0—0,5	10,00	11,00
		0,5—0,8	3,00	2,80
		miez	2,25	2,20
1000	4	0,0—0,8	15,00	16,00
		0,8—1,3	8,00	10,00
		1,3—2,0	4,50	3,50
		miez	2,20	2,20
1000	8	0,0—1,0	17,00	16,00
		1,0—2,0	10,00	12,00
		2,0—2,5	3,00	2,70
		miez	2,20	2,20

grafit nodular cît și cea modificată cu grafit lamelar pentru condiții identice de cementare, au practic aceeași concentrație în siliciu la suprafața stratului siliciat. Indiferent de natura fontei cementate, variația siliciului la trecerea de la stratul siliciat la materialul de bază are loc brusc.

Structura stratului siliciat. Microstructura stratului siliciat constă din soluție solidă Feα-Si și nodule sau filamente de grafit. Cînd conținutul în siliciu depășește 14% în microstructură apare și compusul definit Fe-Si. Acest constituent a fost identificat numai după lustruirea pe hîrtie metalografică, întrucît datorită fragilității sale nu a putut fi menținut în structură după lustruirea pe postav. Trecerea de la stratul siliciat la materialul de bază este caracterizată prin prezența de cristale de soluție Feα-Si alungite, cu axa mare perpendiculară pe suprafața epruvetei, ca în figura 5, și în unele cazuri, este marcată prin prezența a numeroși pori, așa cum se arată în figurile 6 și 7.

Semnalăm însă că porozitatea este o caracteristică generală a stratului siliciat, mai accentuată însă în cazul straturilor groase cu conținut ridicat în siliciu.

Duritatea stratului siliciat. S-a determinat microduritatea cu un microdurimetru M.P.T., folosind o sarcină de 25 g. În funcție de condițiile de cementare, microduritatea stratului crește cu grosimea lui în limitele următoare :

la suprafață	450—650 kg/mm²,
stratul mediu	300—450 „
miezul epruvetei	180—230 „

În figurile 8 și 9 se arată variația durității pe adîncimea stratului siliciat, în cazul fontei cu grafit nodular, pentru două regimuri de cementare cu siliciu.

În general, variaţia durităţii stratului siliciat în adîncime este relativ bruscă la suprafaţă şi mai lentă în adîncime. Astfel în cazul cementării

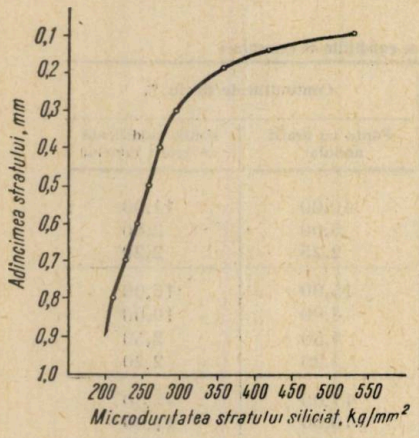


Fig. 8. — Variaţia microdurităţii în adîncime la fonta cu grafit nodular cementată cu siliciu la 950°C, timp de 4 ore.

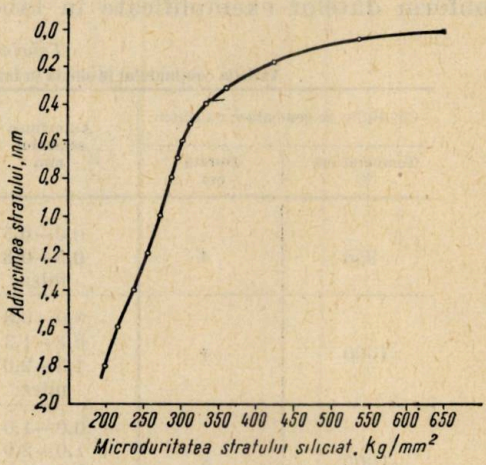


Fig. 9. — Variaţia microdurităţii în adîncime la fonta cu grafit nodular cementată cu siliciu la 1000°C, timp de 8 ore.

la 1000°C, timp de 8 ore, microduritatea pe adîncimea 0,0—0,4 mm, scade de la 650 la 325 kg/mm², iar în intervalul 0,4 — 1,8 mm, scade de la 325 la 200 kg/mm².

Rezistenţa de rupere la tracţiune şi alungirea. Determinările au fost făcute pe epruvete proporţionale scurte, cu diametrul de 10 mm, conform STAS 200-49.

Tabela 9

Influenţa condiţiilor de cementare cu siliciu asupra proprietăţilor mecanice ale fontei cu grafit nodular

Condiţiile de siliciere		σ_r	δ
Temperatura °C	Durata ore	kg/mm²	%
Fontă nesiliciată		52	3
950	2	47	25
	4	47	24
	6	46	27
1000	2	46	27
	4	47	24
1050	4	46	25
	6	46	27

Rezultatele obţinute pe epruvetele din fontă cu grafit nodular, în funcţie de regimul de cementare cu siliciu sînt cuprinse în tabela 9.

Se constată că tratamentul de cementare cu siliciu, practic indiferent de condițiile în care se execută, are ca efect, luînd ca termen de comparație proprietățile mecanice ale fontelor necementate, o ușoară micșorare a rezistenței de rupere la tracțiune și o mărire considerabilă a alungirii.

Rezistența de rupere la tracțiune a stratului siliciat nu a putut fi determinată, deoarece stratul s-a fisurat brusc încă de la începutul încercării, ceea ce denotă o pronunțată fragilitate.

Rezistența la oxidare. A fost determinată pe epruvete cilindrice cu diametrul de 15 mm și înălțimea de 15 mm, cementate cu siliciu la temperaturile 950 și 1000°C, timp de 2—6 ore. În cursul încercărilor epruvetele au fost introduse în interiorul unor creuzete de porțelan, la o anumită înălțime de fundul acestora, prin intermediul a două sîrme din oțel crom-nichel. Înainte de întrebuințare, creuzetele au fost calcinate la 1050°C.

Rezistența la oxidare a fost determinată la temperaturile de 700, 850 și 1000°C, timp de 25 ore, în aer, folosind un cuptor electric cu baghete de silită, cu reglaj automat și cu o mufă cu dimensiunile 320/140/110 mm.

Tabela 10

Influența condițiilor de cementare cu siliciu asupra rezistenței la oxidare în aer, la 700°C, timp de 25 ore

Calitatea materialului	Condițiile de cementare cu siliciu		Creșterea în greutate g/m² și oră
	Temperatura °C	Durata ore	
Fontă modificată cu grafit lamelar	—	—	9,70
Fontă cu grafit nodular	—	—	1,70
Oțel carbon	—	—	3,92
Fontă modificată cu grafit lamelar	950	2	5,40
		4	4,00
		6	3,70
	1000	2	4,60
		4	4,90
Fontă cu grafit nodular	950	2	3,90
		4	2,00
		6	1,50
	1000	2	2,50
		4	2,90
Oțel carbon	950	2	1,60
		4	1,00
		6	0,80
	1000	2	1,10
		4	1,30

Durata de încălzire pînă la temperatura maximă a fost de aproximativ 3 ore, iar durata de răcire, pînă la temperatura ambiantă a fost în medie de 12 ore.

Pentru aprecierea rezistenţei la oxidare s-a luat ca măsură creşterea în greutate, ca urmare a acţiunii oxigenului din aer, exprimată în g/m² şi oră.

Pentru a avea un termen de comparaţie în aprecierea rezistenţei la oxidare a fontelor, am cementat cu siliciu şi am încercat la oxidare, în aceleaşi condiţii, o serie de epruvete din oţel carbon cu un conţinut de 0,13% C.

Tabela 11

Influenţa condiţiilor de cementare cu siliciu asupra rezistenţei la oxidare în aer, la 850 °C, timp de 25 ore

Calitatea materialului	Condiţiile de cementare cu siliciu		Creşterea în greutate g/m² şi oră
	Temperatura °C	Durata ore	
Fontă modificată cu grafit lamelar	—	—	27,00
Fontă cu grafit nodular	—	—	7,20
Oţel	—	—	20,00
Fontă modificată cu grafit lamelar	950	2	15,00
		4	11,00
		6	10,00
	1000	2	11,80
		4	16,20
Fontă cu grafit nodular	950	2	13,00
		4	9,00
		6	8,00
	1000	2	10,00
		4	12,00
Oţel carbon	950	2	12,00
		4	9,30
		6	8,40
	1000	2	9,70
		4	11,50

Rezultatele obţinute, cuprinse în tabelele 10, 11 şi 12 şi ilustrate în figurile 10, 11, 12, ne permit a face următoarele constatări :

— rezistenţa la oxidare a oţelului siliciat este superioară rezistenţei la oxidare a fontei cu grafit nodular şi a fontei modificate cu grafit lamelar, indiferent de condiţiile de cementare şi de experimentare ;

— atît în cazul oţelului siliciat, cît şi al fontelor siliciate, cea mai bună rezistenţă la oxidare o prezintă stratul obţinut la temperatura de 950°C, după o durată de 6 ore ; în ordinea descrescîndă a rezistenţei la oxidare se plasează stratul obţinut la 950°C, după o durată de 4 ore, stratul obţinut la 1000°C, după 2 ore, stratul obţinut la 1000°C după 4 ore şi stratul realizat la 950°, după 2 ore ;

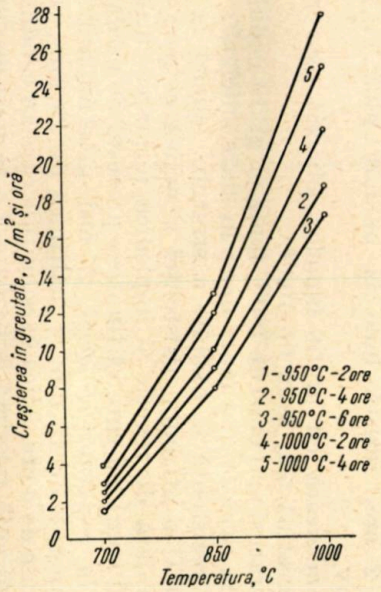


Fig. 10. — Influenţa condiţiilor de cementare cu siliciu şi temperaturii de oxidare asupra creşterii în greutate a fontei cu grafit nodular.

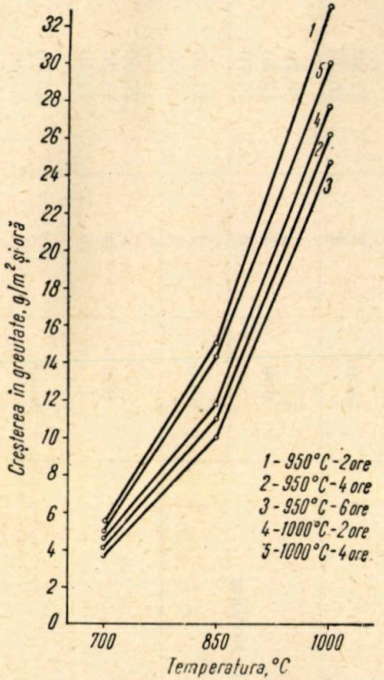


Fig. 11. — Influenţa condiţiilor de cementare cu siliciu şi temperaturii de oxidare asupra creşterii în greutate a fontei modificate cu grafit lamelar.

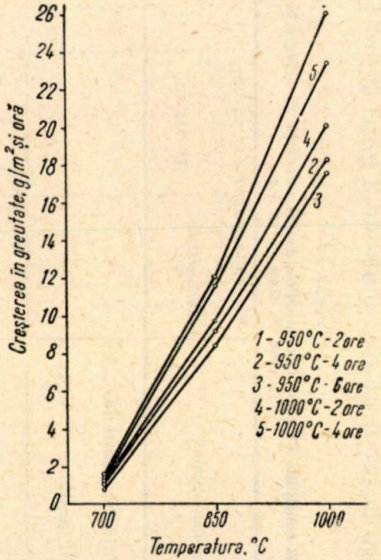


Fig. 12. — Influenţa condiţiilor de cementare cu siliciu şi temperaturii de oxidare asupra creşterii în greutate a oţelului carbon.

— considerînd că materialele rezistente la oxidare nu trebuie să prezinte o creştere în greutate mai mare de 3 g/m² şi oră [1], putem con-

Tabela 12

Influenţa condiţiilor de cementare cu siliciu asupra rezistenţei la oxidare în aer, la 1000 °C, timp de 25 ore

Calitatea materialului	Condiţiile de cementare cu siliciu		Creşterea în greutate g/m² şi oră
	Temperatura °C	Durata ore	
Fontă modificată cu grafit lamelar	—	—	85,00
Fontă cu grafit nodular	—	—	42,50
Oţel carbon	—	—	38,00
Fontă modificată cu grafit lamelar	950	2	33,00
		4	26,20
		6	24,30
	1000	2	27,80
		4	30,00
Fontă cu grafit nodular	950	2	26,70
		4	18,60
		6	17,10
	1000	2	21,60
		4	25,00
Oţel carbon	950	2	26,00
		4	18,20
		6	17,40
	1000	2	20,00
		4	23,30

chide că oţelul siliciat indiferent de condiţiile de cementare şi fonta cu grafit nodular siliciată, cu excepţia cazului cînd silicierea se efectuează la 950°C, timp de 2 ore, rezistă bine la oxidare pînă la temperatura de 700°C, inclusiv;

— fonta modificată cu grafit lamelar siliciată este rezistentă la oxidare la temperaturi mai mici de 700°C;

— la temperaturi mai mari de 700°C fonta cu grafit nodular netratată are o rezistenţă la oxidare mai mare decît în stare siliciată;

— lipsa de rezistenţă la oxidare a stratului siliciat la temperaturi mai mari de 700°C o atribuim existenţei a numeroşi pori care măresc foarte mult suprafaţa de reacţie şi împiedică formarea unei pelicule de oxizi compactă şi continuă care să limiteze procesul de oxidare.

Rezistenţa la coroziune în acizi. A fost determinată pe epruvete cilindrice cu diametrul de 15 mm şi înălţimea de 15 mm, cementate cu siliciu la 950°C timp de 6 ore, adică în condiţiile care au condus la formarea unui strat cu rezistenţă maximă la oxidare. Ca termen de comparaţie au fost luate epruvete din fonte netratate.

Mediile corosive întrebuințate au fost acidul azotic și acidul clorhidric, în soluții cu concentrația de 10%, la temperatura ambiantă și la temperatura de fierbere. Durata încercărilor a fost de 24, 72 și 120 ore la temperatura ambiantă și de 120 ore la temperatura de fierbere. Rezultatele încercărilor la coroziune sînt cuprinse în tabelele 13 și 14.

Tabela 13

Rezultatele încercărilor de coroziune în soluție de HNO_3 10%, la 20° C

Calitatea fontei	Pierderea în greutate în g/m² și oră pentru o durată de :		
	24 ore	72 ore	120 ore
Fontă modificată cu grafit lamelar	98	87	80
Fontă cu grafit nodular	55	49	45
Fontă modificată cu grafit lamelar siliciată	29	24	21
Fontă cu grafit nodular siliciată	11	8	6

Tabela 14

Rezultatele încercărilor de coroziune în soluție de HCl 10%, la 20° C

Calitatea fontei	Pierderea în greutate, în g/m² și oră pentru o durată de :		
	24 ore	72 ore	120 ore
Fontă modificată cu grafit lamelar	115	90	79
Fontă cu grafit nodular	61	50	42
Fontă modificată cu grafit lamelar siliciată	40	35	30
Fontă cu grafit nodular siliciată	17	15	10

Analizînd datele obținute în încercările de coroziune la temperatura ambiantă putem stabili următoarele :

— fontele cu grafit nodular, atît nesiliciate cît și siliciate sînt de cel puțin două ori mai rezistente la coroziune decît fontele cu grafit lamelar ;

— prin siliciere rezistența la coroziune a fontelor crește mult ;

— fontele siliciate au însă o rezistență la coroziune inferioară fontelor silicioase antiacide cu 14—18% Si [3].

Încercările de coroziune în soluții de HCl 10% și HNO_3 10%, la temperaturile de fierbere ale acestora, au demonstrat că fontele siliciate au o comportare cu totul nesatisfăcătoare, întrucît stratul siliciat ca urmare a acțiunii hidrogenului ce se dezvoltă, se detașează cu ușurință, încetînd astfel să mai constituie un strat protector.

Concluzii. Cercetările experimentale asupra cementării cu siliciu a fontelor, în mediu solid, ne permit a stabili următoarele concluzii:

— cementarea cu siliciu, în ceea ce priveşte calitatea stratului siliciat apreciată din punct de vedere al aderenţei, compactităţii şi fragilităţii, conduce la rezultate bune în cazul fontei modificate cu grafit nodular, la rezultate mai puţin bune în cazul fontelor modificate cu grafit lamelar cu conţinut mic de sulf şi la rezultate nesatisfăcătoare în cazul fontelor cenuşii ordinare, din cauza conţinutului ridicat de sulf.

— Cementul de compoziţie optimă este alcătuit din : 40% ferosiliciu cu 75%Si, 60% şamotă şi 1% NH_4Cl.

— Rezultate foarte bune se obţin în cazul cînd cantitatea de ferosiliciu din cement se găseşte în cantitate egală cu greutatea pieselor.

— Adîncimea stratului siliciat creşte cu temperatura şi durata de cementare, energic pînă la 6 ore şi ceva mai lent pentru durate mai mari.

— În timpul cementării cu siliciu, greutatea şi dimensiunile probelor cresc în mod apreciabil.

— Conţinutul în siliciu al fontelor siliciate variază în limite foarte largi, de la conţinutul iniţial al fontei, în miez, pînă la aproximativ 17%, în stratul superficial.

— Microstructura stratului siliciat constă din : soluţie solidă Feα-Si, nodule, respectiv filamente de grafit, şi compusul definit Fe-Si, atunci cînd concentraţia siliciului, în stratul siliciat, depăşeşte 14%Si.

— Microduritatea maximă a stratului siliciat variază între 450—650 kg/mm^2.

— Rezistenţa la oxidare este maximă pentru stratul siliciat obţinut la 950°C, după o durată de 6 ore.

— Fonta cu grafit nodular siliciată rezistă bine la oxidare pînă la temperatura de 700°C, iar fonta modificată cu grafit lamelar este rezistentă la oxidare la temperaturi mai mici de 700°C.

— Rezistenţa la coroziune a fontelor siliciate este cu mult mai mare decît a fontelor nesiliciate, rămîne însă inferioară rezistenţei la coroziune a fontelor cu 14—18%Si.

Primită la redacţie la data de 7 septembrie 1959.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛИЦИРОВАНИЯ ЧУГУНОВ С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Вследствие того, что чугуны с шаровидным графитом обладают высокими механическими показателями, содержат очень незначительное количество серы и показывают отсутствие остаточного расширения „роста", авторы задались целью исследовать условия силицирования этих чугунов и приобретенные ими свойства в результате такой химико-термической обработки.

Были установлены условия силицирования в твердой среде, в смеси ферросицилия и шамота с добавлением хлористого аммония.

Исследовалось также влияние температуры и продолжительности выдержки на глубину силицированного слоя, на изменение веса и размеров образцов из чугунов с шаровидным графитом, модифицированных чугунов с пластинчатым графитом и с малым содержанием серы и обычных серых чугунов.

Были исследованы химический состав силицированных образцов методом локальной спектрографии, структура и твердость силицированного слоя, предел прочности на разрыв и относительное удлинение, окалиностойкость и коррозионная устойчивость в кислой среде. Коррозионная устойчивость определялась обработкой образцов 10% растворами соляной кислоты и азотной кислоты в течение 24,72 и 120 часов при комнатной температуре и в течение 120 часов при температуре кипения.

В заключение установлено, что силицированный чугун с шаровидным графитом показывает хорошую устойчивость на газовую коррозию до температуры 700° С, а модифицированный чугун с пластинчатым графитом показывает окалиностойкость лишь при температурах ниже 700°. Коррозиеустойчивость силицированных чугунов в кислых средах гораздо выше коррозиеустойчивости не подвергавшихся силицированию чугунов, но все же ниже коррозиеустойчивости кремнистых чугунов с содержанием 14—18% Si.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Влияние температуры и продолжительности цементации на глубину силицированного слоя для чугунов с шаровидным графитом.

Рис. 2. — Влияние температуры и продолжительности цементации на глубину силицированного слоя для модифицированных чугунов с пластинчатым графитом.

Рис. 3. — Влияние температуры и продолжительности цементации на увеличение веса силицированных образцов чугуна с шаровидным графитом.

Рис. 4. — Влияние температуры и продолжительности на увеличение веса силицированных образцов чугуна с пластинчатым графитом.

Рис. 5. — Зона перехода силицированного слоя в основной материал. Без травления. × 800.

Рис. 6. — Микроструктура силицированного слоя модифицированного чугуна с пластинчатым графитом. *a* — граница; *b* — зона перехода силицированного слоя в основной материал. Без травления. ×100.

Рис. 7. — Микроструктура силицированного слоя чугуна с шаровидным графитом. *a* — граница; *b* — зона перехода силицированного слоя в основной материал. Без травления. ×100.

Рис. 8. — Изменение микротвердости в глубину чугуна с шаровидным графитом, силицированного при температуре 950°С, с выдержкой в течение 4 часов.

Рис. 9. — Изменение микротвердости по глубине чугуна с шаровидным графитом, силицированного при температуре 1 000°С, с выдержкой в течение 8 часов.

Рис. 10. — Влияние условий силицирования и температуры окалиностойкости на увеличение веса чугуна с шаровидным графитом.

Рис. 11. — Влияние условий силицирования и температуры окалиностойкости на увеличение веса модифицированного чугуна с пластинчатым графитом.

Рис. 12. — Влияние условий силицирования и температуры окалиностойкости на увеличение веса углеродистой стали.

ÉTUDE SUR LA CÉMENTATION AU SILICIUM DES FONTES À GRAPHITE NODULAIRE

RÉSUMÉ

En partant du fait que les fontes à graphite nodulaire possèdent des propriétés mécaniques supérieures, une teneur en soufre très réduite et qu'elles ne présentent pas le phénomène de « gonflement », les auteurs se sont proposé d'étudier les conditions de la cémentation au silicium de ces fontes et de déterminer leurs propriétés après la cémentation.

Les conditions de la cémentation au silicium en milieu solide ont été établies en faisant usage d'un mélange de ferrosilicium, chamotte et chlorure d'ammonium. Les auteurs ont étudié l'influence de la température et de la durée de la cémentation sur la profondeur de la couche cémentée, sur la variation du poids des éprouvettes ainsi que sur les dimensions de celles-ci. Ces essais ont porté sur les fontes à graphite nodulaire, sur les fontes modifiées à graphite lamellaire et à faible teneur en soufre, de même que sur les fontes grises ordinaires.

Ont été également étudiées la composition chimique des éprouvettes cémentées, en utilisant la méthode spectrographique locale, la structure et la dureté de la couche cémentée, la résistance à la traction et l'allongement, la résistance à l'oxydation ainsi que la résistance à la corrosion par les acides. Cette dernière a été déterminée au moyen des solutions d'acide chlorhydrique et d'acide azotique à la concentration de 10% pendant 24, 72 et 120 heures, à la température ambiante et pendant 120 heures à la température d'ébullition.

Il ressort des conclusions que la fonte à graphite nodulaire, cémentée au silicium, résiste bien à l'oxydation jusqu'à la température de 700°C et que la fonte modifiée à graphite lamellaire, cémentée au silicium, résiste elle aussi à l'oxydation à des températures inférieures à 700°C. La résistance à la corrosion des fontes cémentées au silicium est beaucoup plus élevée que celle des fontes non cémentées, mais reste toutefois inférieure à la résistance à la corrosion des fontes contenant de 14 à 18% Si.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Influence de la température et de la durée de cémentation au silicium sur la profondeur de la couche cémentée pour la fonte à graphite nodulaire.

Fig. 2. — Influence de la température et de la durée de cémentation au silicium sur la profondeur de la couche cémentée pour la fonte modifiée à graphite lamellaire.

Fig. 3. — Influence de la température et de la durée de cémentation au silicium sur l'accroissement en poids des éprouvettes de fonte à graphite nodulaire.

Fig. 4. — Influence de la température et de la durée de cémentation sur l'accroissement en poids des éprouvettes de fonte à graphite lamellaire.

Fig. 5. — Zone de transition de la couche cémentée au silicium au matériel de base. × 800 ; sans attaque.

Fig. 6. — Microstructure de la couche cémentée au silicium de la fonte modifiée à graphite lamellaire. a = bord ; b = zone de transition de la couche cémentée au matériel de base. × 100 ; sans attaque.

Fig. 7. — Microstructure de la couche cémentée au silicium de la fonte à graphite nodulaire. a = bord ; b = zone de transition de la couche cémentée au matériel de base. × 100 ; sans attaque.

Fig. 8. — Variation de la microdureté en profondeur de la fonte à graphite nodulaire cémentée au silicium à 950°C, pendant 4 heures.

Fig. 9. — Variation de la microdureté en profondeur de la fonte à graphite nodulaire cémentée au silicium à 1000°C, pendant 8 heures.

Fig. 10. — Influence des conditions de cémentation au silicium et de la température d'oxydation sur l'accroissement en poids de la fonte à graphite nodulaire.

Fig. 11. — Influence des conditions de cémentation au silicium et de la température d'oxydation sur l'accroissement en poids de la fonte modifiée à graphite lamellaire.

Fig. 12. — Influence des conditions de cémentation au silicium et de la température d'oxydation sur l'accroissement en poids de l'acier carbone.

BIBLIOGRAFIE

1. Tr. Dumitrescu, M. Nicolaid, P. Iliescu, *Studiu asupra comportării fontelor cu grafit nodular la temperaturi înalte.* Studii și cercetări de mecanică aplicată, Acad. R.P.R., **VI**, *1—2*, 125 (1955).
2. Tr. Dumitrescu, Maria Nicolaid, Pamfil Iliescu, *Studiu asupra comportării fontelor cu grafit nodular aliate cu siliciu la temperaturi înalte.* Revue de Métallurgie, Acad. R.P.R., **I**, 33 (1956).
3. Tr. Dumitrescu, V. Medeleanu, M. Nicolaid, I. Dinu, *Fonte silicioase antiacide cu grafit nodular.* Studii și cercetări de metalurgie, **III**, 7 (1958) ; Revue de Métallurgie, Acad. R.P.R., **III**, *2*, 19 (1958).
4. G. V. Achimov, *Principiile coroziunii și protecției metalelor.* Moscova, 1945, p. 65—82.
5. A. N. Minchevici, *Tratamentele termo-chimice ale oțelului*, I.D.T., București, 1950, 371.
6. A. S. M., *Metals Handbook.* New York, 1948, 708.
7. E. Fitzer, *Influența diferitelor elemente de aliere asupra silicierii oțelului.* Archiv für das Eisenhüttenwesen, martie, 159 (1955).
8. — *Silicierea oțelului ca protecție superficială. Silicierea cu halogenuri volatile.* Archiv für das Eisenhüttenwesen, nov.-dec., 601—612 (1954).
9. — *Silicierea oțelului ca reacție în stare solidă.* Archiv für das Eisenhüttenwesen, sept.-oct., 455—463 (1954).
10. N. S. Gorbunov și A. S. Agondjanian, *Silicierea prin difuziune.* Jurnal Prikladnoi himii, 1956, nr. 5 (mai), p. 655—659.
11. A. S. Agondjanian și N. S. Gorbunov, *Proprietățile acoperirilor difuzionale cu siliciu*, Jurnal Prikladnoi himii, 1956, nr. 5 (mai), p. 659—663.
12. Tr. Dumitrescu și P. Popescu, *Segmenți de piston din fontă cu grafit nodular cu structură feritică.* Revue de Métallurgie, Acad. R.P.R., 1957, t. II, p. 83—90.
13. — *Fontes à haute teneur en silicium.* Fonderie, *102*, 4054 (1954).
14. H. K. Ihrig, *Cementarea cu siliciu a oțelului*, Metal Progress, 1938, nr. 33, p. 367.
15. F. Malamand, *Analiza spectrografică a straturilor superficiale protectoare ale aliajelor metalice — aplicație la straturile cromate.* Recherche Aéronautique, 1951, nr. 22, p. 27—31.

PURIFICAREA ÎNAINTATĂ A TELURULUI

DE

N. PETRESCU, M. PROTOPOPESCU şi D. DRIMER

În cercetările din domeniul semiconductorilor se remarcă în ultimul timp atenţia deosebită acordată telurului şi aliajelor sale. Acest element el însuşi semiconductor, formează cu o serie de metale compuşi intermetalici cu proprietăţi semiconductoare. Astfel se cunosc şi se utilizează compuşii HgTe, ZnTe, Ag_2Te, CdTe, datorită proprietăţilor lor fotoelectrice şi compuşii PbTe, Bi_2Te_3, PtTe, Cu_2Te, Sb_2Te_3 datorită proprietăţilor lor termoelectrice. O serie de alţi compuşi cu proprietăţi semiconductoare sînt în curs de studiere şi sînt pe cale de a-şi găsi utilizări.

Se cunoaşte însă faptul că impurităţile din telur coboară coeficientul de eficacitate al dispozitivelor cu semiconductori şi într-o serie de cazuri stabilitatea termoelectrică. Astfel, şi în cazul telurului ca şi în cazul altor elemente care servesc pentru elaborarea semiconductorilor este necesară obţinerea unei purităţi cît mai înalt posibile.

Din punctul de vedere al interesului pe care l-ar putea prezenta telurul pentru ţara noastră pentru fabricarea semiconductorilor din materii prime indigene, trebuie menţionat faptul că deşi acest element este puţin răspîndit în lume, Republica Populară Romînă se numără printre ţările în care el există. De altfel descoperirea telurului de către K l a p r o t h a avut loc în minereurile ţării noastre. Materiile prime din care telurul se va putea extrage la noi în ţară sînt unele subproduse ale industriei chimice sau metalurgice în care el se concentrează, ca nămolurile anodice de la electroliza cuprului, nămolurile de la fabricarea acidului sulfuric etc.

În telurul tehnic sînt prezente de obicei impurităţile Cu, Pb, Sb, Bi, Se, Ag, Au, Na, Si, Fe, Al, Mg ş.a. În cercetările noastre, expuse în prezentul articol, s-au făcut încercări de purificare înaintată a telurului prin distilare în vid şi topire zonară.

Distilarea reprezintă un procedeu eficace pentru purificarea telurului datorită tensiunii lui de vapori ridicată la temperaturi relativ joase şi

a diferenţelor mari între tensiunea de vapori a telurului şi a majorităţii impurităţilor. Astfel telurul are o tensiune de vapori mai ridicată decît Au, Fe, Si, Cu, Ag, Bi, Pb, Sb [1]. Folosirea vidului permite să se coboare temperatura de lucru şi prin urmare are loc o separare mai favorabilă a impurităţilor, se evită oxidarea şi se măreşte productivitatea.

Experienţele de distilare s-au efectuat în două instalaţii diferite, o instalaţie cu retortă din cuarţ şi o instalaţie cu retortă metalică.

Prima instalaţie (fig. 1) era alcătuită dintr-un tub de cuarţ închis

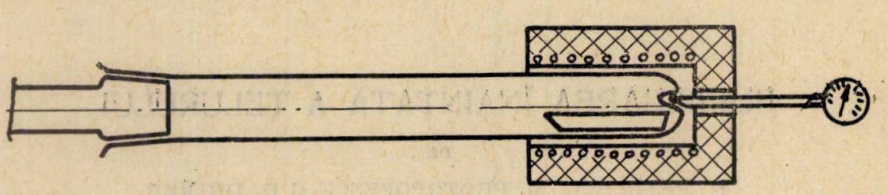


Fig. 1. — Instalaţie de cuarţ pentru distilarea telurului.

la un capăt şi cu un şlif rodat la capătul prin care se racordează la pompele de vid. În capătul închis al tubului încălzit într-un cuptor electric s-a introdus încărcătura de telur tehnic într-o nacelă de cuarţ. Un termocuplu aşezat lîngă nacelă măsoară temperatura de distilare. Telurul care distilă se condensează în partea neîncălzită a tubului. Vidul creat s-a măsurat cu un vacuumetru racordat în derivaţie pe coloana de aspiraţie.

Aparatul de distilare cu pereţi metalici (fig. 2) este format dintr-un tub-retortă din oţel Cr-Mo (*1*) în interiorul căruia se introduce creuzetul (*2*) în care se află încărcătura de telur impur. Drept condensator a servit sau acelaşi creuzet sau un tub de sticlă termorezistentă sau cuarţ (*3*) suprapus pe creuzet. Închiderea etanşe a retortei a fost asigurată de garnitura de cauciuc (*4*) dintre capacul (*5*) şi flanşa (*6*). Încălzirea retortei s-a efectuat în cuptorul cu baghete de silită (7). Capătul superior al retortei a fost răcit de apa care circulă prin răcitorul (*8*).

Măsurarea temperaturii s-a efectuat cu un termometru de cuarţ (*9*) introdus într-un tub metalic (*10*), tub lipit etanş pe capacul (*5*). Tubul metalic (*10*) este îmbrăcat într-un tub de cuarţ (*11*). Măsurarea vidului s-a făcut cu un vacuumetru cu compresie legat la ştuţul *12*. Ştuţul *13* serveşte pentru racordarea instalaţiei la pompele de vid.

Condensatul de telur obţinut fie în retorta de cuarţ fie în cea metalică a fost împărţit în zone după aspectul exterior al depunerii (inele distincte pe lungimea condensatului). Din fiecare zonă astfel obţinută s-au luat probe medii care au fost supuse analizei spectrale pentru determinarea impurităţilor.

În cadrul experienţelor s-a urmărit productivitatea distilării care a fost calculată în g/cm^2h precum şi puritatea telurului în funcţie de temperatura de distilare şi vidul creat.

Telurul care a servit pentru experienţele de distilare a fost un telur tehnic de puritate 97,8% conţinînd următoarele impurităţi: Pb = 1%,

Se = 1%, Bi = 0,1%, Cu = 0,01%, Ag = 0,05%, Fe = 0,001%, Si = = 0,005%, Al = 0,005%, Mg = 0,0005%, Na = 0,01%, Au = 0,0001%.

Distilările au fost făcute la temperaturi cuprinse între 450—600°C şi presiuni reziduale între $1{,}5.10^{-1}$—2.10^{-3}. În toate aceste experienţe s-a realizat o purificare eficace a telurului, impurităţile fiind îndepărtate pînă aproape de concentraţia limită dozabilă spectrografic. Puritatea telurului a fost influenţată într-o măsură redusă de temperatura de distilare şi presiunea reziduală, în schimb viteza de distilare a fost influenţată puternic de aceşti factori. Productivitatea distilării la un vid de 2.10^{-3}mm col Hg şi o temperatură de 450°C este de 4g/cm²h, crescînd la 15 g/cm²h la 500°C, la 27 g/cm²h la 550°C şi la 40 g/cm²h la 600°C.

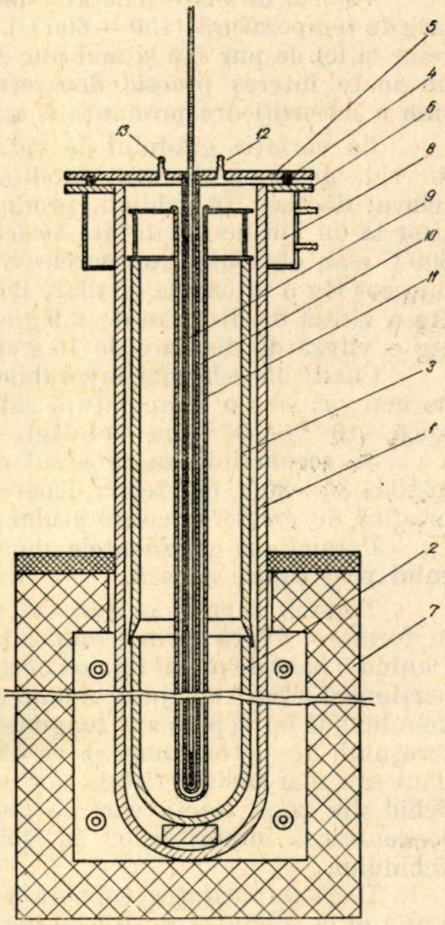


Fig. 2. — Secţiune prin retortă metalică pentru distilarea telurului.

Pe lîngă creşterea productivităţii, o temperatură mai înaltă favorizează şi obţinerea unui telur mai pur. Astfel în telurul obţinut la temperatura de 600°C impurităţile au fost reduse pînă la limita sensibilităţii spectrografice. În telurul distilat la temperaturi mai joase au apărut ultimele linii spectrale ale unor elemente ca Pb şi Cu care indică un conţinut al acestora de ordinul 0,001—0,0001%.

În fiecare distilat în parte a fost observată o variaţie a purităţii pe lungimea condensatului. Cea mai curată porţiune din condensat este aceea din apropierea creuzetului. În această zonă se depune majoritatea cantităţii de telur, circa 90%, avînd un aspect compact cu cristale bine formate. În acest telur impurităţile sînt prezente în stare de urme în proporţii de cîteva zecimi de miimi de procente, sau sub o zecime de miime de procent.

În zonele superioare de condensare telurul este mai puţin curat conţinînd unele impurităţi, în special Pb şi Cu, în proporţii de zecimi de miimi de procente pînă la miimi de procente. Prezenţa metalelor greu volatile în zonele superioare de condensare nu se poate explica pornind de la raportul tensiunilor de vapori ale acestor metale şi ale telurului. O explicaţie care poate fi acceptată este că nu Pb şi Cu distilă, ci anumiţi

compuşi volatili ai lor cum sînt clorurile. Clorurile se pot forma şi rămîne în telur în timpul proceselor chimice de extragere a telurului. În timpul distilării, prin reacţii de schimb este favorizată formarea clorurilor volatile [2].

Telurul de mare puritate spectrală poate fi obţinut într-un interval larg de temperatură (450—600°C). Faptul că la 600°C poate fi obţinut un telur la fel de pur sau şi mai pur decît la temperaturi mai joase prezintă un mare interes practic deoarece creşterea temperaturii aduce după sine o intensificare pronunţată a procesului de distilare.

La variaţia gradului de vid, creat prin utilizarea a diferite pompe de vid, nu s-au observat modificări ale conţinutului de impurităţi în telurul distilat. În schimb, productivitatea distilării a fost mărită simţitor la un vid mai înaintat. Astfel într-o serie de experienţe executate la 500°C s-au obţinut următoarele viteze de distilare : la un vid de $1{,}5.10^{-1}$ mm col Hg o viteză de distilare de 1,6 g/cm²h, la un vid de 9.10^{-3} mm col Hg o viteză de distilare de 6,9 g/cm² h şi la un vid de 2.10^{-3} mm col Hg o viteză de distilare de 15 g/cm²h.

Condiţiile cele mai favorabile de distilare rezultate din experienţele de mai sus sînt o temperatură ridicată (cca. 600°C) şi presiune reziduală mică (10^{-2}—10^{-3} mm col Hg).

Se recomandă ca procesul de distilare să fie întrerupt după ce a distilat 80—90% din telur, deoarece o distilare completă a telurului este însoţită de creşterea conţinutului de impurităţi în condensat.

Paralel cu experienţele de distilare s-a efectuat purificarea telurului prin topire zonară.

Topirea zonară se bazează pe faptul bine cunoscut că un cristal în formare diferă prin compoziţie de lichidul care i-a dat naştere. Punînd o bară de metal într-o nacelă lungă ca în figura 5, topind o mică porţiune din bară cu ajutorul unui cuptoraş şi plimbînd această zonă topită de-a lungul barei pe toată lungimea ei printr-o mişcare controlată a cuptoraşului, în spatele zonei se va obţine o suprafaţă de solidificare în care unul sau mai multe cristale vor creşte încontinuu pe baza materialului lichid din zona topită care, se deplasează. La suprafaţa de solidificare, concentraţia impurităţilor în solidul care se formează diferă de a lichidului.

Dacă impuritatea coboară punctul de topire al lichidului concentraţia ei în solidul care se formează va fi mai mică decît în lichid. De aici rezultă că impuritatea se va acumula în lichid care o va colecta şi duce spre capătul barei. După mai multe treceri în acelaşi sens ale zonei topite va rezulta un lingou pur cu un capăt impurificat.

Dacă impuritatea ridică punctul de topire al lichidului, concentraţia ei în solidul care se formează va fi mai mare decît în lichid şi deci lichidul va fi purificat. După mai multe treceri ale zonei topite impurităţile se vor strînge în capătul opus la barei [3]. Întrucît majoritatea impurităţilor care pot fi prezente în telur formează eutectice şi soluţii solide care îi coboară punctul de topire, rezultă că aceste impurităţi vor fi duse de către zona topită în sensul de mişcare al ei.

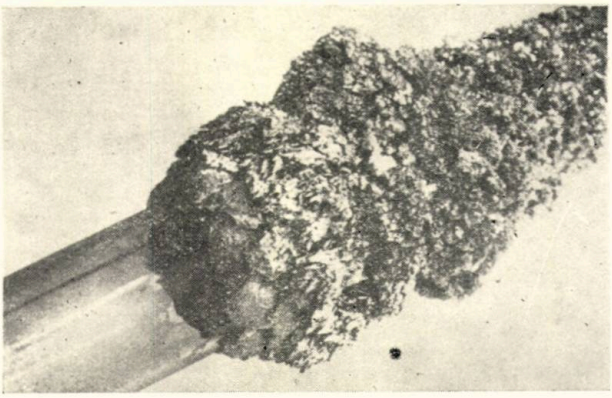


Fig. 3. — Depunere de telur în interiorul retortei metalice.

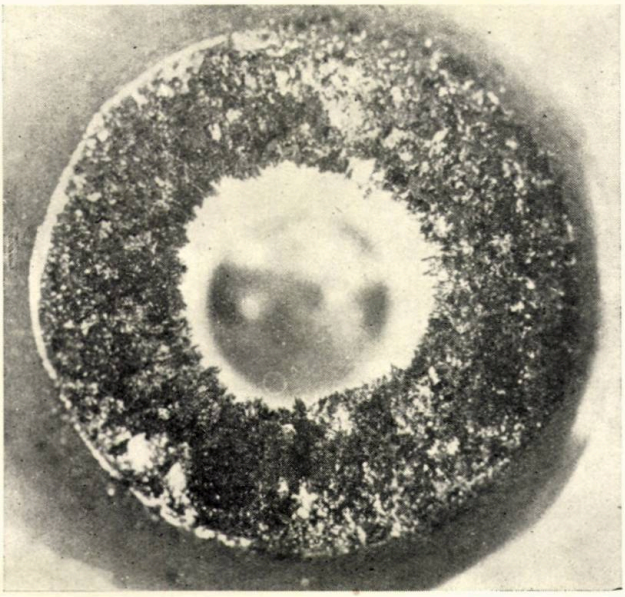


Fig. 4. — Telur condensat pe pereții creuzetului.

Construcția aparaturii de topire zonară este reprezentată în figurile 5 și 6.

Bara de purificat (*1*) și nacela de grafit (*2*) se găsesc în interiorul unui tub de cuarț (*3*). Cuptorașul (*4*) care formează zona (*5*) este așezat pe un cărucior (*6*) și este tras prin intermediul unui fir metalic (*7*) de

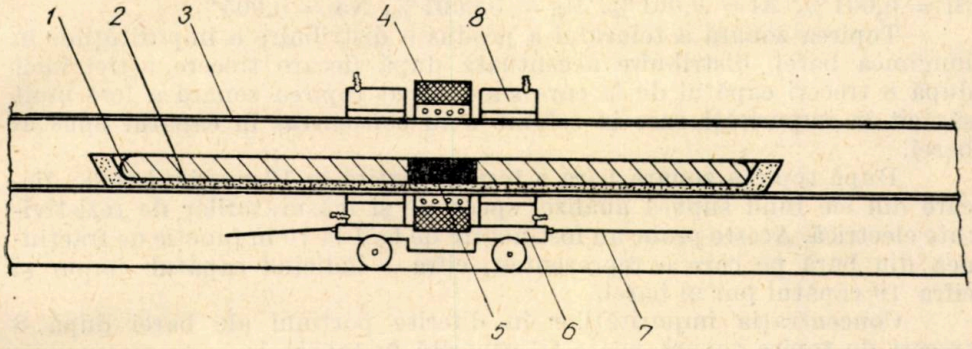


Fig. 5. — Secțiune prin nacela cu metalul supus topirii zonare.

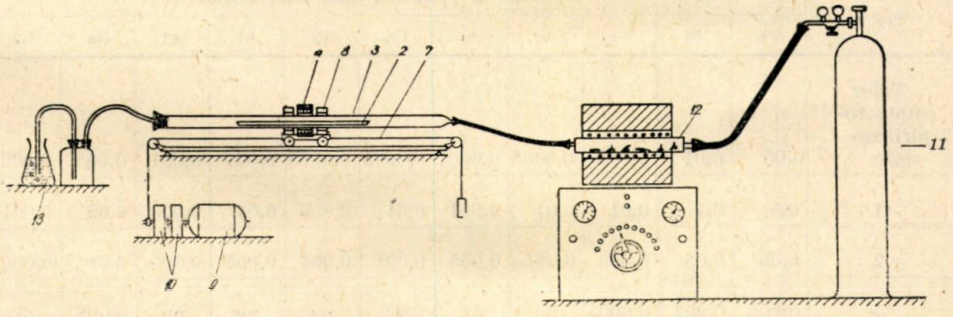


Fig. 6. — Instalație pentru topirea zonară a telurului.

către motorul (*9*) cuplat cu două reductoare de viteză (*10*). În fața și spatele cuptorașului se găsesc două inele de răcire (*8*).

Încălzirea cuptorașului (*4*) este asigurată de o rezistență formată din 5 spire de sîrmă Cr-Ni.

Pentru ca telurul să nu se oxideze, topirea zonară se efectuează în atmosferă de argon. Argonul din butelia (*11*) pentru a fi purificat de oxigenul pe care îl mai conține este trecut prin tubul refractar (*12*) peste titan încălzit la 1000°C, trecînd apoi prin tubul de cuarț (*3*) în interiorul căruia se efectuează topirea zonară. Debitul argonului este controlat la ieșirea sa în balonul (*13*).

Purificarea telurului s-a făcut în următoarele condiții: lungimea barei de purificat 25 cm, lungimea zonei 2,5 cm, secțiunea barei circa 1 cm^2, viteza de deplasare a căruciorului 5 cm/h.

Primele experiențe de topire zonară s-au efectuat pe un telur mai puțin pur cu scopul ca impuritățile să se găsească în limitele dozabile spectrografic, atît în telurul impur supus topirii zonare, cît și în telurul din diferitele porțiuni ale barei, în timpul topirii zonare. Compoziția chimică a acestui telur este următoarea: Pb = 0,05%, Cu=0,001%, Bi= = 0,01%, Ag=0,0005%, Sn = 0,0001%, Cd = 0,0005%, Fe = 0,0005%, Si = 0,001%, Al = 0,001%, Mg = 0,0001%, Na = 0,005%.

Topirea zonară a telurului a produs o distribuire a impurităților în lungimea barei, distribuire accentuată după fiecare trecere, astfel încît după 8 treceri capătul de la care s-a început topirea zonară a fost mult sărăcit în impurități, care în schimb s-au concentrat în capătul opus al barei.

După topirea zonară bara a fost împărțită în 10 porțiuni egale, fiecare din ele fiind supusă analizei spectrale și măsurătorilor de rezistivitate electrică. Aceste probe au fost notate de la 1 la 10 în funcție de fracțiunea din bară pe care o reprezentau, cifra 1 indicînd capătul impur și cifra 10 capătul pur al barei.

Concentrația impurităților în diferite porțiuni ale barei după 8 treceri de topire zonară poate fi urmărită în tabela 1.

Tabela 1

Proba	Conținutul de impurități dozat spectrografic										
	Pb	Bi	Cu	Ag	Sn	Cd	Fe	Si	Al	Na	Mg
Telur supus topirii zonare	0,05	0,01	0,001	0,0005	0,0001	0,0005	0,0005	0,001	0,001	0,005	0,0001
1	0,5	0,1	0,01	0,01	0,001	0,01	0,005	0,01	0,005	0,05	0,001
2	0,05	0,05	0,005	0,001	0,005	0,001	0,001	0,005	0,005	0,01	0,0005
4	0,005	0,001	0,0005	nu	nu	nu	nu	nu	nu	0,005	nu
8	0,0005	0,0001	0,0001	nu	nu	nu	nu	nu	nu	0,0005	nu
10	0,0005	0,0001	0,0001	nu	nu	nu	nu	nu	nu	0,0005	nu

La purități mai înaintate ale telurului cum este cazul telurului obținut prin distilare și topire zonară, aprecierea purității nu s-a putut face prin metoda analizei spectrale care devine insensibilă în acest domeniu.

Telurul pur fiind însă un semiconductor, se poate aplica o altă metodă pentru controlul purității sale, anume măsurătorile de rezistivitate electrică. Proprietățile electrice ale semiconductorilor sînt foarte sensibile la prezența atomilor străini care introduc sarcini electrice suplimentare și nivele cuantice care se deosebesc de structura zonară a nivelelor energetice ale rețelei de bază.

Măsurătorile de rezistivitate electrică ale probelor de telur de diferite grade de puritate au demonstrat influența puternică pe care o are conținutul de elemente străine asupra variației conductibilității electrice în funcție de temperatură (fig. 7 și 8).

Aceste măsurători au fost efectuate în montaj Thomson cu o punte dublă avînd o clasă de precizie de 0,02% și cu un galvanometru de nul cu o sensibilitate de 10^{-7} A/div. Măsurarea rezistivității electrice la temperaturi mai ridicate decît temperatura camerei s-a făcut prin montarea probelor într-un dispozitiv special pentru asigurarea contactelor, introdus într-un tub de cuarț închis etanș în care la început s-a făcut vid și apoi s-a introdus un curent de argon. Tubul de cuarț a fost încălzit într-un cuptor electric cu o viteză de 1—2°C/minut. Pentru măsurarea rezistivității la temperaturi sub 0°C s-a folosit un criostat cu eter de petrol răcit cu azot lichid [4].

Curbele de variația conductibilității electrice în funcție de temperatură trasate prin această metodă pentru telur de diferite purități prezintă două ramuri distincte care denotă două mecanisme diferite de conductibilitate: conductibilitatea intrinsecă și conductibilitatea extrinsecă (fig. 7 și 8).

La temperaturi suficient de înalte, transportul curentului poate fi asigurat de către electronii rețelei de bază, în timp ce la temperaturi joase în transportul curentului predomină electronii de impuritate. Astfel conductibilitatea electrică poate fi exprimată ca suma a doi termeni [5]

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{2KT}\right) + \sigma_2 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{2KT}\right),$$

primul termen fiind caracteristic conductibilității rețelei de bază, al doilea termen fiind caracteristic conductibilității impurităților. Cu cît impuritățile se găsesc într-un procent mai ridicat cu atît valoarea σ_2 este mai mare și partea a doua a curbei se deplasează în sus (păstrînd o pantă apropiată întrucît ε variază puțin).

De asemenea, cu cît există mai multe impurități, punctul de inflexiune al curbei care separă cele două conductibilități se deplasează înspre temperaturile mai ridicate.

Măsurătorile de rezistivitate electrică în funcție de temperatură ale probelor rezultate de la topirea zonară, au confirmat în întregime considerațiile de mai sus. În figura 7, curba II cuprinde măsurătorile efectuate pe telurul supus topirii zonare, curba *1* reprezintă telurul din capătul impur al barei purificată zonar, curba *4* reprezintă telurul din fracțiunea a patra a barei și curba *10* reprezintă telurul din capătul purificat al barei (tabela 1). Curba notată cu I reprezintă măsurătorile executate pe un telur foarte impur (97,8%), a cărei analiză chimică este dată în p. 52.

Se observă o bună concordanță între rezultatele analizelor chimice și variația conductibilității electrice.

Curbele de conductibilitate electrică în funcție de temperatură, dau indicații asupra purității telurului după poziția pe care o are zona de imixtiune între conductibilitatea intrinsecă și conductibilitatea ex-

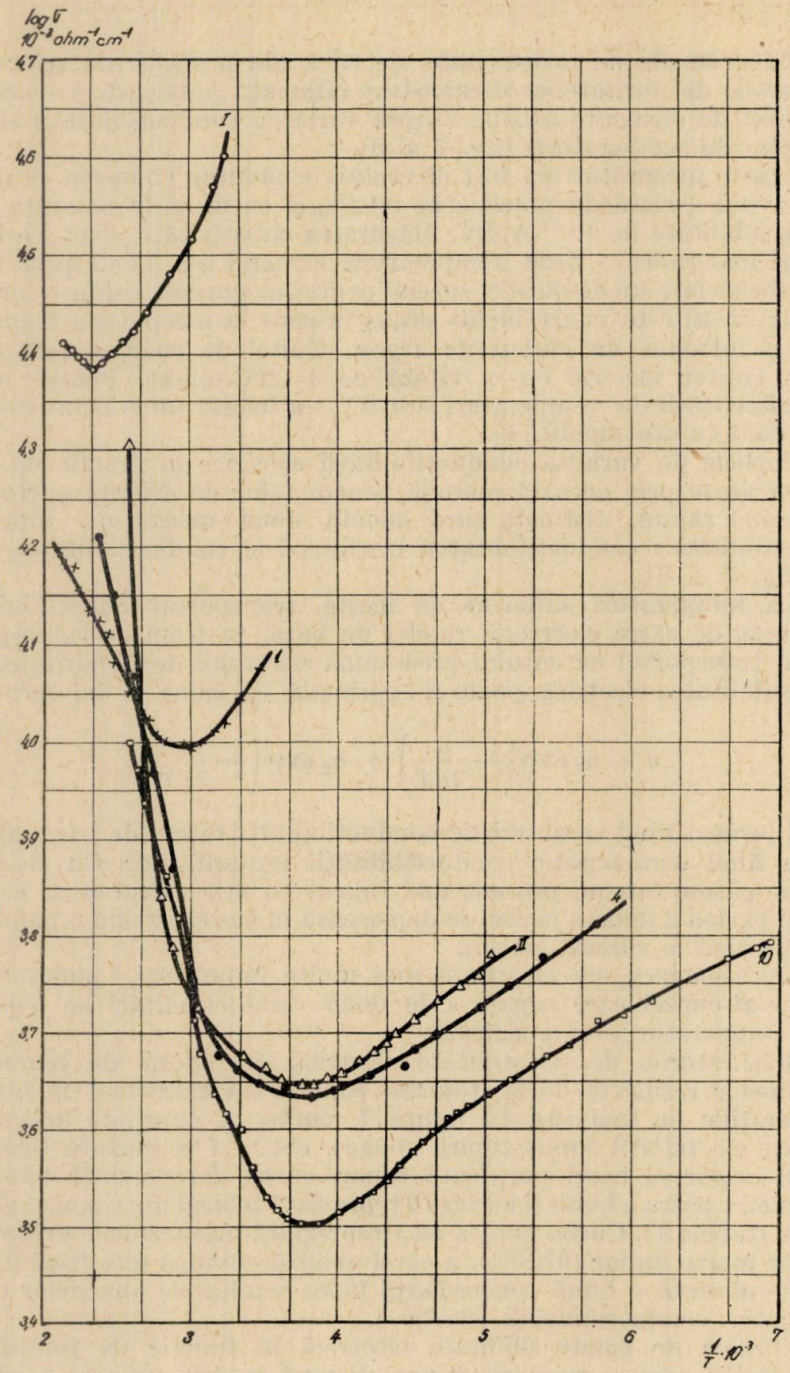


Fig. 7. — Curbe de variaţia conductibilităţii pentru probe de telur de diferite purităţi.

trinsecă. Ca un punct bine precizat din această regiune se consideră conductibilitatea minimă și temperatura care îi corespunde (tabela 2).

Tabela 2

Proba nr.	I	1	II	4	10	III
Puritatea probei exprimată prin numărul atomilor străini într-un atom-gram de telur	$1{,}5.10^{22}$	$4{,}9.10^{21}$	$4{,}7.10^{20}$	$1{,}9.10^{20}$	2.10^{19}	$1{,}6.10^{18}$
Conductibilitatea minimă la punctul de inflexiune al curbei $\log \sigma$. ($10^{-3}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$)	4,4	3,9	3,65	3,63	3,51	2,60
Temperatura corespunzătoare conductibilității minime °C	160	60	−4	−6	−10	−90

Aceste măsurători devin deosebit de utile în domeniul de puritate care depășește limita de sensibilitate a analizei spectrale.

Astfel în figura 8 este trasată curba de conductibilitate electrică pentru un telur obținut prin distilare, a cărei analiză spectrală a pus în evidență numai ultimele linii spectrale ale plumbului și cuprului (circa 0,0001 % Pb și 0,0001 % Cu) celelalte impurități găsindu-se într-o proporție nedozabilă spectrografic.

În tabela 2 se remarcă diferențele dintre valorile minimului de conductibilitate ale curbei din figura 8 (proba III) și valorile minimului de conductibilitate ale curbelor din figura 7 care au fost construite pentru probe, de telur mai puțin pure.

În sfîrșit, în figura 9 este dată curba de conductibilitate pentru un telur foarte pur obținut prin topirea zonară a telurului distilat în vid.

Pe această curbă se vede că și la temperaturile foarte joase chiar (azot lichid) la care conductibilitatea intrinsecă este scăzută datorită concentrației mici de purtători de sarcină, conductibilitatea datorită impurităților nu reușește să mascheze însușirile semiconductoare ale telurului. Se observă că valorile conductibilității electrice continuă să scadă pînă la temperatura azotului lichid.

Pe baza determinărilor experimentale efectuate se pot formula următoarele concluzii :

Prin distilarea în vid a telurului tehnic se poate obține un grad de purificare pînă la un conținut de impurități de ordinul a cîteva zecimi de miimi de procente. Această puritate este suficientă pentru a pune în evidență la temperatura obișnuită caracteristicile semiconductoare ale telurului, ceea ce considerăm că este satisfăcător pentru termoelectrogeneratori.

Prin topirea zonară a materialului distilat în prealabil se asigură obținerea unei purități cu mult mai înaintate, care depășește limita de

sensibilitate spectrografică. Acest telur, de foarte mare puritate este capabil să răspundă exigenţelor cerute de utilizarea semiconductorilor în electronică.

Considerăm că este necesară o preocupare din ce în ce mai largă a specialiştilor din ţara noastră, pentru extragerea şi utilizarea telurului datorită perspectivelor foarte interesante pe care le deschide acest metal şi aliajele sale în domeniul semiconductorilor. În acest sens, colectivul de semiconductori de la Centrul de

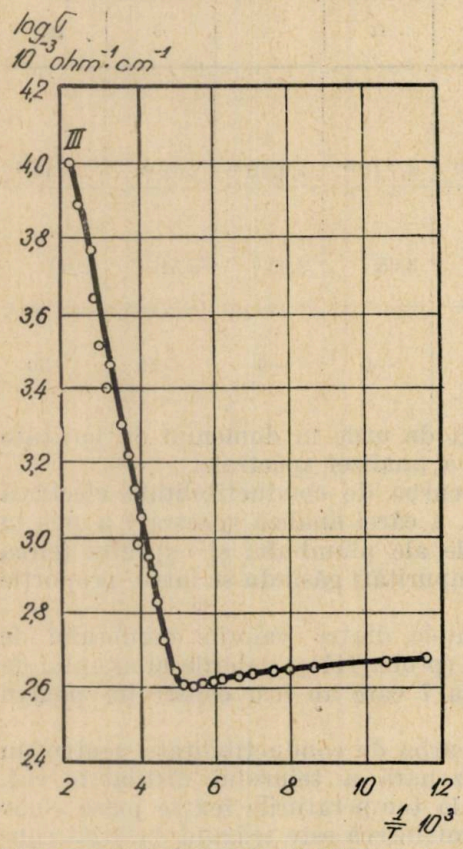


Fig. 8. — Variaţia conductibilităţii pentru telur distilat în vid.

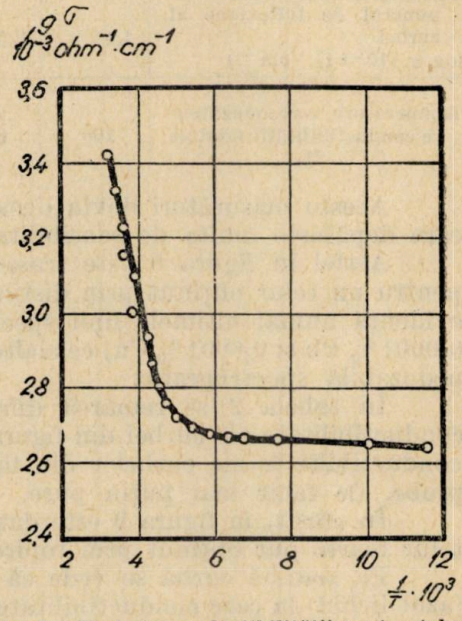


Fig. 9.—Variaţia conductibilităţii pentru telur purificat prin distilare în vid şi topire zonară.

cercetări metalurgice şi-a propus studierea unor noi compuşi pe bază de telur susceptibili de a avea proprietăţi semiconductoare.

Primită la redacţie la data de 2 decembrie 1959.

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ТЕЛЛУРА

РЕЗЮМЕ

Исследуется метод очистки теллура при помощи вакуумной дистилляции с последующим зональным плавлением. В процессе вакуумной дестилляции исследовалось изменение скорости дистилляции

и степени системы теллура, в зависимости от температуры дистилляции и степени вакуума. Степень чистоты теллура, полученного путем дистилляции и зонального плавления оценивалась, путем спектрографического анализа и размеров удельного сопротивления. Обработаны кривые зависимости изменения удельной проводимости от температуры, полученные для теллура разных степеней чистоты и установлена связь между степенью чистоты и ходом изменения удельной проводимости.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Кварцевая установка для дистилляции теллура.
Рис. 2. — Сечение металлической реторты для дистилляции теллура.
Рис. 3. — Отложения теллура внутри металлической реторты.
Рис. 4. — Конденсат теллура на стенках реторты.
Рис. 5. — Сечение лодочки с металлом, подвергаемым зональной плавке.
Рис. 6. — Установка для зональной плавки теллура.
Рис. 7. — Кривые изменения удельной проводимости для образцов теллура различной степени чистоты.
Рис. 8. — Изменение удельной проводимости теллура, полученного вакуумной дистилляцией.
Рис. 9. — Изменение удельной проводимости теллура, очищенного вакуумной дистилляцией и зональной плавкой.

PURIFICATION ÉLEVÉE DU TELLURE

RÉSUMÉ

On a étudié la purification du tellure technique par distillation en vide, suivie d'une zone fondue. Pendant la distillation en vide on a suivi la variation de la vitesse de distillation et la pureté du tellure, en fonction de la température de distillation et du vide. La pureté du tellure obtenu tant par distillation que par la zone fondue, a été appréciée à l'aide de l'analyse spectrographique et par des mesures de la résistivité électrique.

L'examen des courbes représentant la variation de la conductibilité électrique en fonction de la température et du degré de pureté du tellure, a permis d'établir la relation entre cette dernière qualité et la variation de la conductibilité.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Installation en quartz pour la distillation du tellure.
Fig. 2. — Section à travers la retorte métallique pour la distillation du tellure.
Fig. 3. — Dépôt de tellure à l'intérieur de la retorte métallique.
Fig. 4. — Tellure condensé sur les parois du creuset.
Fig. 5. — Section à travers la nacelle contenant le métal soumis à la zone fondue.
Fig. 6. — Installation pour la zone fondue du tellure.

Fig. 7. — Courbes de variation de la conductibilité pour des échantillons de tellure de différentes puretés.

Fig. 8. — Variation de la conductibilité pour du tellure distillé en vide.

Fig. 9. — Variation de la conductibilité pour du tellure purifié par distillation en vide et zone fondue.

BIBLIOGRAFIE

1. М. П. Смирнов, Г. А. Бибеника, Цветные металлы, **30**, *12* (1957).
2. К. А. Чеменкович, Журнал технической физики, **XXVIII**, *4* (1958).
3. W. G. Pfann, *Zone Melting*. New York, 1958.
4. M. Protopopescu, D. Drimer, I. Fokt şi T. Dulămiţă, Studii şi cercetări de metalurgie, *1* (1959).
5. А. Ф. Иоффе, *Полупроводники в современной физике*. Москва-Ленинград, 1954.

REDUCEREA AGLOMERATELOR ZINCOASE CU AJUTORUL GAZULUI METAN

DE

AL. LUPU, M. IENCIU şi T. SEGĂRCEANU

Într-o lucrare anterioară [1], analizînd comportarea gazului metan în procesul de reducere, am arătat că el poate constitui un agent reducător foarte interesant şi că totodată produsele rezultate prin disocierea lui pot interveni în proces fie tot ca reducători activi, fie ca regeneratori ai oxidului de carbon (carbonul şi hidrogenul).

Încercările efectuate de diverşi cercetători în ţară şi în străinătate [2], [3], [4], [5] au arătat posibilitatea reducerii oxidului de zinc pur sau din concentratele prăjite, cu ajutorul gazului metan, în prezenţa sau absenţa catalizatorilor.

Temperatura de lucru trebuie să fie, pe de o parte, în jurul temperaturii de 907°C — temperatura de fierbere a zincului — pentru ca acesta să poată fi separat de reziduuri prin volatilizare şi ulterioară condensare şi, pe de altă parte, să fie mai mare ca cea necesară reducerii oxidului de către CH_4, CO sau H_2 respectiv superioară lui 850°C.

Experienţele lui C î n d e a şi K u h n [6] au fost efectuate asupra oxidului de zinc pur la temperatura de maximum 900°C, fără a se urmări extragerea zincului metalic rezultat. D o e r n e r [3], [4] şi alţii [5] au efectuat încercări în aparatură metalică (oţel aliat refractar) în prezenţă de catalizatori obţinînd însă randamente de condensare scăzute în comparaţie cu cele obţinute prin metoda clasică.

Reacţiile ce au loc în cazul general al reducerii oxizilor cu ajutorul gazului metan şi termodinamica lor au fost arătate pe larg în articolul anterior amintit mai sus [1].

În cazul particular al oxidului de zinc sînt de reţinut următoarele :

a) Reducerea se poate produce după reacţiile

$$ZnO_{(s)} + CH_4 = Zn_{(g)} + CO + 2H_2$$

sau

$$4ZnO_{(s)} + CH_4 = 4Zn_{(g)} + CO_2 + 2H_2O_{(g)}$$

Marea diferenţă dintre capacităţile calorice ale componenţilor din dreapta şi stînga reacţiei arată că energia liberă şi căldura de reacţie vor varia mult o dată cu creşterea temperaturii.

De altfel, aşa cum arată M a y e r, tocmai acest fapt a atras atenţia multor cercetători [7].

Din diagrama variaţiei potenţialului termodinamic cu temperatura se vede că la aproximativ 827°C metanul are posibilitate să reacţioneze cu ZnO.

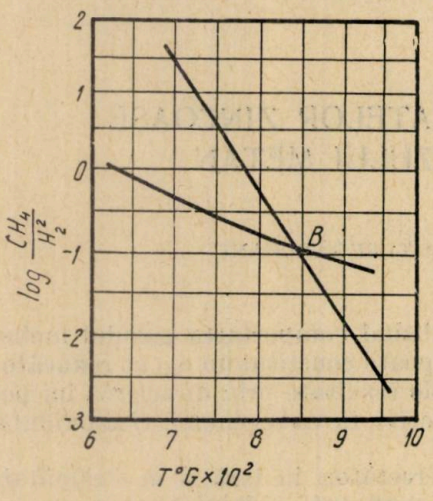


Fig. 1

Dacă se ţine seamă şi de reducerea cu carbon, temperatura la care apar vaporii de zinc este de 870°C [2].

b) Temperatura teoretică la care începe a se desfăşura procesul, este deci mai mică decît acea care se foloseşte azi în procesul industrial (1200—1400°C).

Dacă CO_2 şi H_2O nu se îndepărtează repede, zincul rezultat la temperaturi mai mici se va putea uşor oxida (fenomenul oxidării secundare) după reacţiile

$$Zn + CO_2 = ZnO + CO$$
$$Zn + H_2O = ZnO + H_2$$

Cantitatea de ZnO rezultată nu va fi însă prea mare [2], [3], [9], [10]; la temperaturi foarte ridicate (1500—1700°C) există însă posibilitatea unei reoxidări mai puternice a zincului [11].

c) Pe lîngă reacţiile de bază arătate la punctul *a* mai pot interveni şi alte reacţii chimice care vor influenţa procesul reducerii

$$CO_2 + CH_4 = 2CO + 2H_2$$
$$H_2O + CH_4 = CO + 3H_2$$
$$CO_2 + C = 2CO$$
$$H_2O + C = CO + H_2$$

Oxidul de zinc poate fi redus la temperaturi mai mari şi cu ajutorul oxidului de carbon şi al hidrogenului rezultaţi prin reacţiile de mai jos

$$ZnO + CO = Zn_{(g)} + CO_2$$
$$ZnO + H_2 = Zn_{(g)} + H_2O_{(g)}$$

Carbonul produs prin disocierea metanului va putea să reacţioneze şi el contribuind puternic în procesul reducerii [2], [3], [4], [9], [10], [15].

$$ZnO + C = Zn_{(g)} + CO$$

Tabloul final al reacțiilor posibile va fi deci următorul :

1. $ZnO + CH_4 = Zn_{(g)} + CO + 2H_2$
2. $CH_4 = C + 2H_2$
3. $ZnO + CO = Zn_{(g)} + CO_2$
4. $ZnO + H_2 = Zn_{(g)} + H_2O_{(g)}$
5. $4ZnO + CH_4 = 4Zn_{(g)} + 2H_2O_{(g)}$
6. $CO_2 + CH_4 = 2CO + 2H_2$
7. $H_2O + CH_4 = CO + 3H_2$
8. $CO + C = 2CO$
9. $H_2O + C = CO + H_2$
10. $ZnO + C = Zn_{(g)} + CO$

iar ecuația generală a reducerii :

$$11.\ xZnO + yCH_4 = xZn + y\,(CO + CO_2) + 2y(H_2 + H_2O)$$

Toate reacțiile de mai sus sînt indicate și de literatura de specialitate mai veche [3], [4]. Dintre aceste reacții în afară de primele două trebuie accentuat asupra penultimei, adică reacția de reducere cu carbon solid, H o r w a t h arată că reducerea ZnO decurge în felul următor : oxigenul din porii minereului în prezența carbonului va trece mai întîi sub formă de bioxid de carbon la temperaturi mai mici, iar la temperaturi mai ridicate în oxid de carbon. În același timp apar particule metalice la locul de contact între moleculele de ZnO și C, datorită reducerii cu carbon solid a oxizilor metalici ușor reductibili :

$$ZnO + C = Zn + CO$$
$$2ZnO + C = 2Zn + CO_2$$

Cînd valoarea raportului P_{CO}/P_{CO_2} va fi în jurul lui 2, cînd mărimea potențialului oxigenului va scade aproximativ la valoarea de minus 90 000 kcal/kmol și cînd temperatura atinge 900° C va începe și reacția

$$ZnO + CO = Zn_{(g)} + CO_2$$

Din figura 2 se vede că la 1100°C se atinge domeniul de stabilitate a oxidului de zinc ce se află pe partea dreaptă a curbei TZn.

Prin răcire am ajunge din nou în domeniul de existență a ZnO ; pentru a evita aceasta trebuie ca în faza gazoasă, valoarea raportului P_{CO}/P_{CO_2}, să fie majorată aproximativ la 3 000. Aceasta se poate realiza prin participarea reacției $CO_2 + C = 2CO$ care se desfășoară în prezența excesului de carbon.

Modul de desfășurare a fiecărei reacții în parte a fost expus în articolul nostru anterior [1]. Trebuie semnalat însă că datele existente în literatura de specialitate, începînd cu lucrarea clasică a lui M a y e r din 1931 [2] și terminînd cu ultimile lucrări a lui C i j i k o v [21], H o r w a t [20], K r u p k o v s k i [17], [18], nu concordă totdeauna ; și valorile căldurilor de reacție și ale energiilor libere, respectiv ale condițiilor de echilibru calculate pe baza lor, sînt destul de diferite.

Astfel, pentru a ilustra acest lucru, s-au cules o serie de valori din lucrările cercetătorilor care s-au ocupat de metalurgia zincului sau de aspectul termodinamic al proceselor metalurgice.

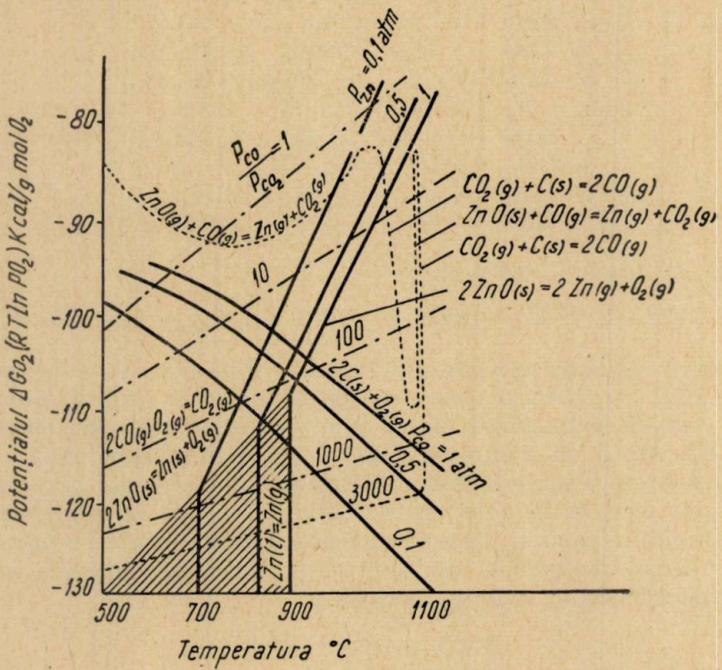


Fig. 2

În cele ce urmează se dau valorile pentru capacităţile calorice ale substanţelor de bază ce participă în aceste reacţii Zn, ZnO, C, CO.

Tabela 1

Valorile capacităţii calorice a zincului după diferiţi autori

Autorul	Intervalul de temperatură	Unităţi cal/grad. mol	Valoarea la 1 000° K
Mayer [2] 1933	419,5—905°C	7,09+0,00115 T	8,24
Butts [8] 1943	419,5—905°C	7,37+0,000572 t	8,2
Kubacevski [14] 1951	419—827°C	$4{,}6.10^{-3}T + 25.10^{5}T^{-2}$	7,1
Krupkovski [17] 1952	419—827°C	7,59+0,00055	8,14
Horwat [20] 1954	419—827°C	7,59+0,00055	8,14
Perry [19] 1951	419—827°C	7,59+0,00055	8,14

Mayer şi Butts au stabilit ca valoare a capacităţii calorice pentru $Zn_{(g)}$ cifra 5, în timp ce Kubacevski şi Krupkovski dau valoarea exactă de 4,97 — zincul fiind monoatomic în stare de vapori.

Tabela 2

Valoarea capacității calorice a oxidului de zinc după diferiți autori

Autorul	Intervalul de temperatură	Unități cal/grad. mol.	Valoarea la 1 000° K
Mayer [2] 1933	0—1300°C	$6{,}63+11{,}26.10^{-3}T-4{,}72.10^{-6}t^2$	13,3
Butts [8] 1943	0—1300°C	$9{,}4+0{,}00216\ 2T+0{,}00000160\ t^2$	13,2
Kubacevski [14] 1951	0—1300°C	$11{,}4+0{,}00145\ T-182400\ T^{-2}$	12,67
Krupkovski [17] 1952	0—1300°C	$11{,}4+0{,}00145\ T-182400\ T^{-2}$	12,67
Horwat [20] 1954	0—1300°C	$11{,}4+0{,}00145\ T-182400\ T^{-2}$	12,67
Perry [19] 1951	0—1300°C	$11{,}4+0{,}00145\ T-182400\ T^{-2}$	12,67

Tabela 3

Valoarea capacității calorice a carbonului după diferiți autori

Autorul	Intervalul de temperatură	Unități cal/grad. mol.	Valoarea la 1 000° K
Mayer [2] 1933	0—1500°C	$1{,}22+4{,}89.10^{-3}T-1{,}11.10^{-6}T^2$	5
Butts [8] 1943	0—1500°C	$2{,}46+214.10^{-5}\,t-397{,}10^{-9}\,t^2$	4,2
Kubacevski [14] 1951	0—1500°C	$9{,}06-0{,}13.10^{-3}T-121T^{0,5}$	5
Krupkovski [18] 1952	0—1500°C	$2{,}673+0{,}002617\ T-116900\ T^{-2}$	5,28
Perry [19] 1951	0—1500°C	$2{,}673+0{,}002617\ T-116900\ T^{-2}$	5,28
Horwat [20] 1954	0—1500°C	$2{,}673+0{,}002617\ T-116900\ T^{-2}$	5,28

Tabela 4

Valorile capacității calorice a oxidului de carbon după diferiți autori

Autorul	Intervalul de temperatură	Unități cal/grad. mol.	Valoarea la 1 000° K
Mayer [2] 1933	0—2000°C	$6{,}76+0{,}61T.10^{-3}+0{,}13.10^{-6}T^2$	7,5
Butts [8] 1943	0—2000°C	$6{,}8+0{,}492\ t.10^{-3}$	7,12
Kubacevski [14] 1951	0—2000°C	$6{,}42+1{,}665\ T.10^{-3}-1{,}96.10^{-7}T^2$	8,6
Krupcovski [18] 1952	0—2000°C	$6{,}6+1{,}2.10^{-3}T$	7,8
Perry [19] 1951	0—2000°C	$6{,}6+1{,}2.10^{-3}T$	7,8
Horwat [20] 1954	0—2000°C	$6{,}6+1{,}2.10^{-3}T$	7,8

Deosebirile existente între valorile capacității calorice deși nu sînt mari, în calculul funcțiilor termodinamice la temperaturi ridicate pot da naștere la diferențe sensibile. Chiar valorile capacităților calorice calculate

pe baza formulelor de mai sus ating la 1000°K diferenţe de 10—15% şi uneori mai mult. Trebuie semnalat însă că începînd din 1951 cu unele excepţii datele concordă în general.

Diferenţele de 10—15% produc în calculul valorilor energiilor libere la temperaturile de echilibru ale reacţiilor, diferenţe de 50—100°C, care raportate la temperatura la care se desfăşoară procesul deşi nu reprezintă decît 5—10%, ele sînt totuşi de luat în seamă deoarece, în pirometalurgia zincului, o cădere de 50—100° are o foarte mare importanţă (rezistenţa materialului refractar la un regim termic ridicat nu suportă atît de uşor o creştere, de acest ordin, a temperaturii).

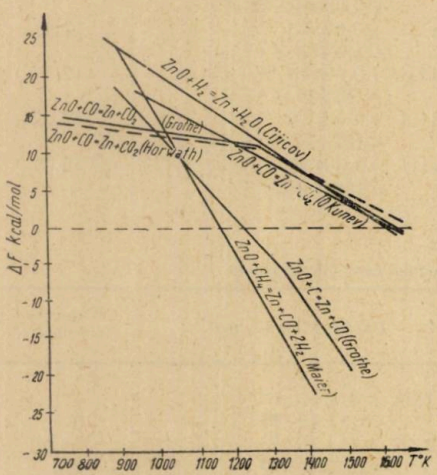


Fig. 3

Ţinînd seama de valorile constantelor fizice, s-au calculat energiile libere pentru reacţiile mai importante ce pot avea loc la reducerea zincului cu gaz metan (fig. 3).

Reacţia de reducere a oxidului de zinc cu carbon (reacţia 5), deşi este considerată de unii autori cum ar fi D o e r n e r [4] ca secundară, dacă ţinem seama de disocierea puternică a gazului metan la temperaturi ridicate ea are totuşi o importanţă mult mai mare, fapt semnalat de altfel şi de alţi autori [7], [23].

Chiar în tabloul dat de D o e r n e r se remarcă valoarea mare a căldurii de reacţie pentru reacţia 5, iar dintre reacţiile posibile numai cea de reducere cu CH_4 are o valoare pentru ΔH cu mult mai mare.

Se pune problema dacă reacţiile principale sînt 1, 2, 3, 4, sau mai bine 1, 2, 3, 4, 10, în ordinea 2, 10, 3, 4, 1, ultima reacţie avînd loc în special în prezenţa catalizatorilor.

Constantele de echilibru — K_p la 1500°K pentru reacţiile 2 şi 10 sînt de 725 respectiv 727,5, consumînd puternic carbonul rezultat prin disocierea metanului. Reacţia ce se desfăşoară în primul rînd fiind deci acea de disociere

$$CH_4 = C + 2H_2$$

urmată de reacţia

$$ZnO + C = Zn_{(g)} + CO$$

Se constată că pentru reacţia 1, $\Delta F = 0$ la temperatura de 1200°K (927°C), pe cînd pentru reacţia 10 echilibrul este atins abia la temperaturi mai mari de 1500°K (1230°C).

Reacţia 5, adică acea a reducerii cu gaz metan şi formarea de bioxid de carbon şi apă, nu este posibilă în condiţiile de lucru, deoarece intervin reacţiile 6, 7, 8, 9, cu regenerarea, la temperaturi ridicate, a oxidului de

carbon, respectiv a hidrogenului, care favorizează desfășurarea reacțiilor 3 și 4. Pentru a evita reoxidarea zincului format de către CO_2 și H_2O este necesar un exces de CH_4 pentru a menține o concentrație cît mai mare de CO față de CO_2 și H_2O. Diagrama dată de B j ö r l i n g [22] arată că este necesar ca raportul CO/CO_2 în gaze să fie între 1 000 și 3 000 (fig. 2).

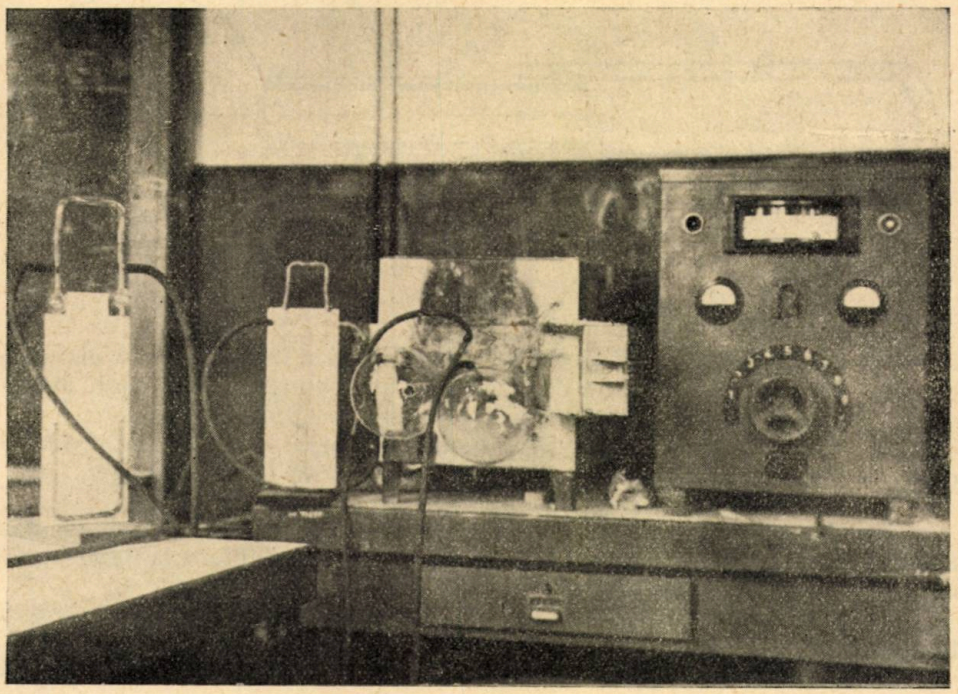


Fig. 4

Din diagramele de mai sus se mai poate constata că metanul poate reacționa destul de ușor cu CO_2 și H_2O, chiar la temperaturi mult inferioare temperaturilor de desfășurare a reacțiilor de oxidare a zincului, și că deci este posibil ca aceste două din urmă practic să nu mai existe în sistem [9].

Studiul efectuat pune în evidență posibilitatea teoretic a folosirii gazului metan pentru reducerea oxidului de zinc, reoxidarea zincului metalic astfel obținut putînd fi înlăturată.

Experiențele efectuate de noi și expuse în cele ce urmează au demonstrat în mod practic aceasta.

Experiențele au fost efectuate într-o instalație (fig. 4) care se compune din :

1. Retorta din material ceramic (R) sau din oțel Ni—Cr cu Ø de 40 mm și lungă de 300 mm, cu grosimea pereților de 5—6 mm pentru retortele ceramice, respectiv 2 mm pentru retortele metalice

2. Condensatorul (*c*) din material ceramic de 15 mm Ø şi 120 mm lungime, care se introduce în retortă pe o distanţă de 40—50 mm.

3. Alonja din sticlă (*A*) — balon Wurtz — cu tub lateral pentru ieşirea gazelor. Etanşarea alonjei la gura retortei s-a făcut cu şamotă

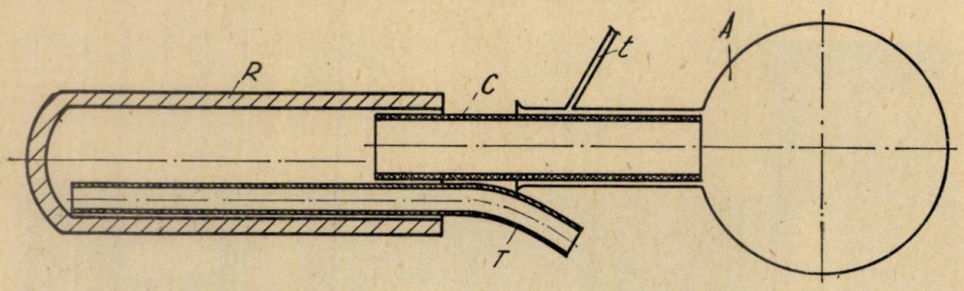


Fig. 5

amestecat cu asbest, tubul de condensare intrînd şi în alonjă pe o distanţă de circa 60 mm. Alonja fiind din sticlă s-a putut urmări mai uşor, desfăşurarea procesului de condensare în timpul experienţei.

4. Tubul de alimentare cu gaz metan (*T*) de 5—6 mm Ø din material ceramic (uneori cuarţ) sau din fier, introdus pînă în fundul retortei.

5. Cuptorul electric (*E*) cu baghete de silit (*D*).

În locul cuptorului electric s-a folosit şi un cuptor încălzit cu gaz metan ce permitea obţinerea rapidă a temperaturii de lucru şi menţinerea ei cu o variaţie de $\pm$ 10—15°C.

6. Termocuplu Pt-Pt-Rh (*Tc*) cu milivoltmetru pentru măsurarea temperaturii.

7. Fluometre (*F*) pentru măsurarea cantităţii de gaz metan introdusă în retortă.

Şarja formată din 20—300 g material se introduce în interiorul retortei în care se află dispus tubul de alimentare cu CH_4 (fig. 5). Retorta se introducea în cuptor, iar după ce se atingea temperatura de lucru se introducea gazul metan măsurat cu ajutorul fluometrului. Gazele rezultate se aprindeau la capătul tubului lateral.

Începutul reacţiei se observă fie după culoarea albă a flacării (mai ales cînd se lucrează cu debite mari de gaz care antrenează vapori de zinc), fie prin apariţia picăturilor de zinc pe pereţii tubului de condensare. La terminarea experienţei după oprirea cuptorului, temperatura scade foarte repede (în circa 10 min ajungea sub 700° temperatura la care CH_4 nu mai reacţionează cu materialul); se continuă însă admisia gazului pînă sub temperatura de solidificare a zincului (sub 419°C).

După răcire se scoate retorta cu condensatorul şi alonja, se desface alonja şi condensatorul şi se cîntăresc. Determinarea cantităţii de zinc redus prin scoaterea şi cîntărirea acestuia din condensator duce la erori importante deoarece s-a constatat că o mare parte din zincul redus se infiltrează în peretele condensatorului difuzînd puternic în el (fig. 6).

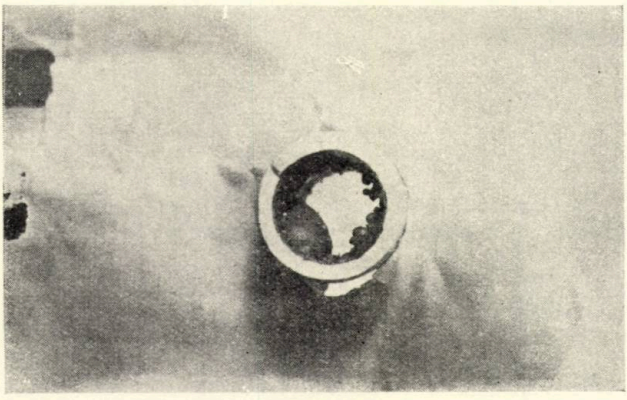
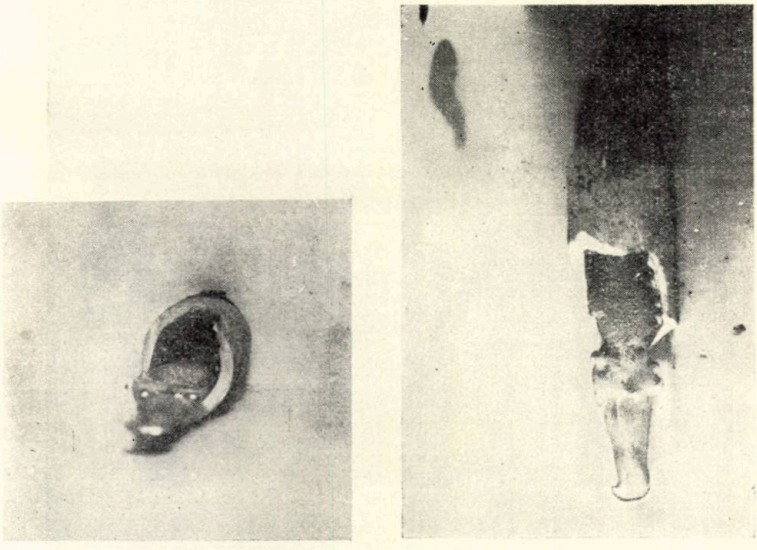


Fig. 6. — Vedere printr-un condensator ceramic (se observă condensarea zincului).



a) *b)*

Fig. 7. — Zinc condensat în condensatorul ceramic *a*) vedere din față, *b*) vedere de sus.

Fig. 8

Reziduul rămas în retorte se scoate, se cîntăreşte şi se analizează pentru Zn şi S.

În timpul procesului se formează şi un praf de culoare gri-albăstrui, în cantităţi foarte mici şi care se depune pe pereţii alonjei de sticlă.

În timpul funcţionării s-a constatat că tubul de alimentare cu gaz metan, făcut din fier, se acoperă cu negru de fum şi totodată se carburează puternic ceea ce duce la scoaterea lui din funcţiune (fig. 8).

LUCRĂRI EXPERIMENTALE

Prin lucrările de laborator s-au urmărit :

1. Determinarea influenţei unor factori cum ar fi temperatura, durata, excesul de gaz metan, gradul de umplere a retortei, modul de introducere a gazului metan ;

2. Stabilirea influenţei unor substanţe — adaosuri şi anume natura lor, locul de plasare în retorte, cantitatea etc. ;

3. Stabilirea condiţiilor de lucru cu privire la aparatură.

Totodată s-a urmărit şi modul de comportare a aglomeratului în cursul procesului, respectiv lipirea acestuia de pereţii retortei.

Deoarece în procesul distilării o parte din zinc nu condensează fiind antrenat de gaze, s-a urmărit pe de o parte randamentul de extragere a zincului din aglomerat prin analiza reziduului şi pe de altă parte randamentul de condensare a zincului prin determinarea cantitativă a condensatului înainte şi după experienţe.

ÎNCERCĂRI PRELIMINARE

Iniţial s-au efectuat un număr de experienţe cu retorte ceramice, cu tub de alimentare a gazului metan din material ceramic şi ulterior şi cu retorte metalice.

Încercările preliminare s-au efectuat cu cîte 10 g ZnO. Deoarece datele termodinamice arată că temperatura la care $\Delta F = 0$ este de circa 1023°K (850°C), s-a lucrat la temperatura de 900—1200°C şi cu 9—20 l/h gaz metan.

Rezultatul acestor experimentări este dat în tabela 5.

Examinarea acestor rezultate duce la următoarele concluzii :

1. Dacă se lucrează cu retorte ceramice la temperatura de 900—1080°C nu se obţine zinc metalic condensat deşi procesul reducerii are loc în mod intens şi cu un randament de extragere de 90 %.

2. Dacă se lucrează în retorte metalice de oţel Ni-Cr, tot cu oxid de zinc pur şi la temperaturi mai mari de 1050°C, se obţine şi zinc metalic condensat în proporţii foarte ridicate (pînă la 100 %). Deci catalizator al procesului şi anume al procesului complex care duce la condensarea metalului este fierul.

În ambele cazuri reducerea a decurs foarte bine, la temperaturi mai mari de 1000°C. Acţiunea catalizatorului asupra procesului condensării

Tabela 5

Experienţe preliminare de reducerea ZnO cu CH_4

Greutatea probei g	Debit l/h	Temp. °C	Durata min	Zn metalic condensat g	Reziduu g	Zn condensat % din Zn iniţial	Observaţii
10	9	900	30	—	7,5	—	retorta ceramică
10	9	1 000	30	—	2,5	—	„
10	9	1 000	60	—	2,3	—	„
10	9	1 000	60	—	0,97	—	„
15	20	1 050	60	2	9,6	17	retorta metalică
15	20	1 100	60	12	—	100	„
15	20	1 150	60	12	—	100	„
15	20	1 200	60	12	—	100	„

se poate explica prin împiedicarea proceselor de reoxidare a zincului, respectiv favorizarea acelor procese care împiedică formarea sau existenţa CO_2 şi H_2O.

3. În retortele metalice apare un praf negru, abundent, de cărbune — negru de fum — rezultat al disocierii gazului metan.

În retortele ceramice acest praf apare în cantităţi mici şi numai după mult timp de funcţionare (importanţa acestui praf se va arăta mai tîrziu).

4. Se recomandă un exces de CH_4 faţă de cel necesar teoretic, condiţie care permite realizarea unor randamente mari în extragerea şi condensarea zincului.

Lucrîndu-se cu aglomerat care conţine 57,5% Zn şi 2% S, s-a obţinut, într-o serie de încercări preliminare, rezultatele trecute în tabela 6.

Tabela 6

Încercări preliminare de reducere cu CH_4 a aglomeratului de zinc în retorte metalice

Nr. exp.	Greutatea g	CH_4 l/h	Temp. °C	Durata min	Zn condensat g	Reziduu g	Zn extr. %	Zn cond. %	Observaţii
1	20	20	800—820	60	1	15,7	29	9	
2	20	20	850—870	60	4	10,8	49	34	
3	20	6	1100—1120	60	4,1	8,5	76	36	
4	20	9	1100—1120	60	6,2	7,3	85	53	
5	20	12	1100—1120	60	7,3	5,7	90	63	
6	20	15	1100—1120	60	8,1	4,5	94	70	
7	20	18	1100—1120	60	8,5	4,3	94,5	73	
8	20	20	1100—1120	60	9,7	4,2	98	84	

Încercările asupra aglomeratului au arătat de asemenea, posibilitatea reducerii şi totodată a condensării zincului.

Trecîndu-se la determinarea influenţei factorilor enumeraţi mai înainte s-a lucrat fie cu retorte ceramice în care gazul metan era introdus printr-o ţeavă de fier sau printr-un tub ceramic (uneori cuarţ), fie cu retorte metalice în care gazul era introdus printr-o ţeavă de fier. În acest din urmă caz, negrul de fum s-a format în mare cantitate.

Cantitatea de material cu care s-a lucrat a fost de minimum 20 grame, iar cantitatea de cărbune care s-a adăugat a fost de 5—10% din greutatea aglomeratului. Compoziția aglomeratului utilizat a fost următoarea :

58,4% Zn, 2% Pb, 9,7% Fe, 1,4% Cu, 1,4% S, 5,29% SiO_2 și 6% Al_2O_3.

Întrucît în aglomerat, din cele 58 procente de zinc numai 54—55 se găsesc sub formă de oxid, randamentul de extracție ar putea fi

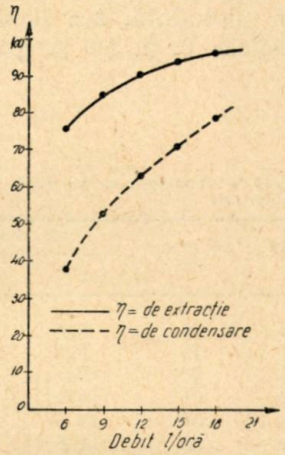


Fig. 9. — Reducerea aglomeratului cu CH_4.

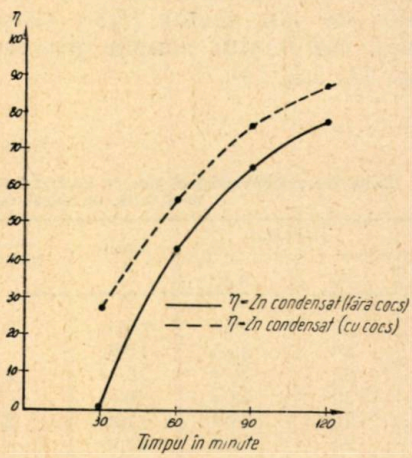


Fig. 10. — Reducerea concentratului cu CH_4.

maximum 93—94%. Randamentele de 95—98% care au fost atinse pot fi explicate numai prin reducerea și a zincului aflat sub formă de sulfură ; pentru verificare s-au efectuat un număr de 10 încercări asupra concentratului zincos Ruschița neprăjit (tabela 7).

Tabela 7

Încercări de reducerea ZnS cu ajutorul gazului metan în retorte metalice

Nr. exp.	Concentrat		Debit l/h	Temp. °C	Durata min	Adaos g	Zn cond.		Reziduu g
	g	Zn%					g	%	
1	20	54	8,1	1150	40	—	0	0	20
2	20	54	8,1	1150	40	2	3	28	15
3	20	54	8,1	1150	60	—	4,7	43	11,7
4	20	54	8,1	1150	60	2	6,2	57	12,3
5	20	54	8,1	1150	120	—	8,5	78	8,5
6	20	54	8,1	1150	120	2	9,5	87	9,5
7	50	54	8,1	1200	90	—	10	37	46
8	50	54	8,1	1200	90	5	12,5	46	46
9	50	54	12,3	1200	120	—	16,5	61	39,2
10	50	54	12,3	1200	120	5	15,7	58	39,7

În vederea determinării influenţei unor factori asupra procesului de reducere al aglomeratului de zinc, cu ajutorul gazului metan, experienţele s-au efectuat după cum urmează:

1. Influenţa temperaturii de lucru

S-au efectuat experienţele la temperaturi cuprinse între 900 şi 1200° C, diferite durate de timp (60—120 min), precum şi cu debite variabile de gaz metan (6,3; 42 şi 78 l/h). Totodată, s-a studiat şi influenţa carbonului asupra procesului (tabelele 3, 9, 10 şi graficele din fig. 11, 12, 13).

Tabela 8

Reducerea aglomeratului de zinc, în intervalul 1000—1200°C timp de 20 minute, cu un debit de 6,3 l/h, în retorte ceramice şi tub ceramic

Nr. exp.	Aglomerat		Temp. °C	Adaos carbon g	Reziduu g	Zn extr. %	Zn cond.	
	g	% Zn					g	%
1	20	58,4	1000	2	12,5	76	5,1	44
1′	20	58,4	1000	—	10,2	75	5,3	45
2	20	58,4	1050	2	7,5	95	10,5	90
2′	20	58,4	1050	—	7,2	91	10,5	90
3	20	58,4	1100	2	6,8	97	11	94
3′	20	58,4	1100	—	5,6	96	11,2	96
4	20	58,4	1150	2	4,7	99	11,6	99
4′	20	58,4	1150	—	4,9	96	11	94
5	20	58,4	1200	2	5,5	99	11,6	99
5′	20	58,4	1200	—	4,5	99	11,6	99

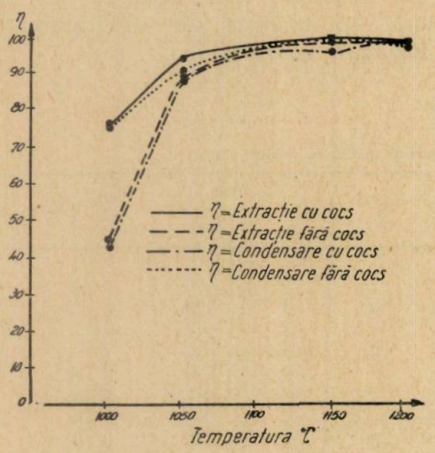


Fig. 11

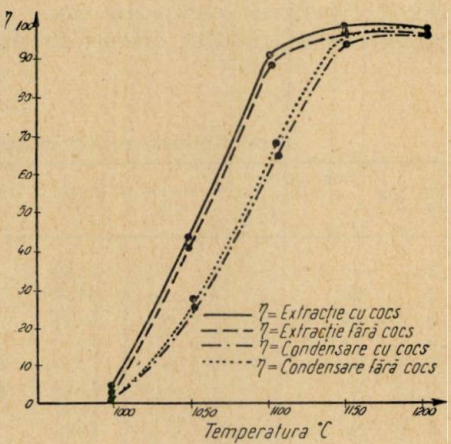


Fig. 12

Tabela 9

Reducerea aglomeratului de zinc la temperatura variabilă, timp de 120 min şi cu un debit de 42 l/h în retorte ceramice şi cu tub de oţel pentru alimentarea cu gaz metan

Nr. exp.	Aglomerat		Temp. °C	Adaos carbon g	Reziduu g	Zn extr. %	Zn cond.	
	g	% Zn					g	%
1	20	58,4	1000	2	19	5	0	0
1′	20	58,4	1000	—	19,5	2,5	0,	0
2	20	58,4	1050	2	15	45	3,2	26
2′	20	58,4	1050	—	14,5	40	3,0	25
3	20	58,4	1100	2	8,5	93	7,5	64
3′	20	58,4	1100	—	7,4	99	7,0	60
4	20	58,4	1150	2	5,7	99	11,6	99
4′	20	58,4	1150	—	4,8	98	11,5	98
5	20	58,4	1200	2	5,5	99	11,6	99
5′	20	58,4	1200	—	4,5	98	11,3	96

Tabela 10

Reducerea aglomeratului de zinc la temperatură variabilă, timp de 60 min cu un debit de gaz de 78 l/h în retorte ceramice şi cu un tub de cuarţ pentru alimentarea cu gaz metan

Nr. exp.	Aglomerat		Temp. °C	Adaos carbon g	Reziduu g	Zn extr. %	Zn cond.	
	g	% Zn					g	%
1	50	58,4	900	5	53	7	0	0
1′	50	58,4	900	—	50	0	0	0
2	50	58,4	1000	5	32	20	1	3,5
2′	50	58,4	1000	—	45,5	11	0,	0
3	50	58,4	1100	5	24	72	8,71	29
3′	50	58,4	1100	—	29	58	3,4	11,6
4	50	58,4	1150	5	16	92	10	34
4′	50	58,4	1150	—	19	85	8,75	30

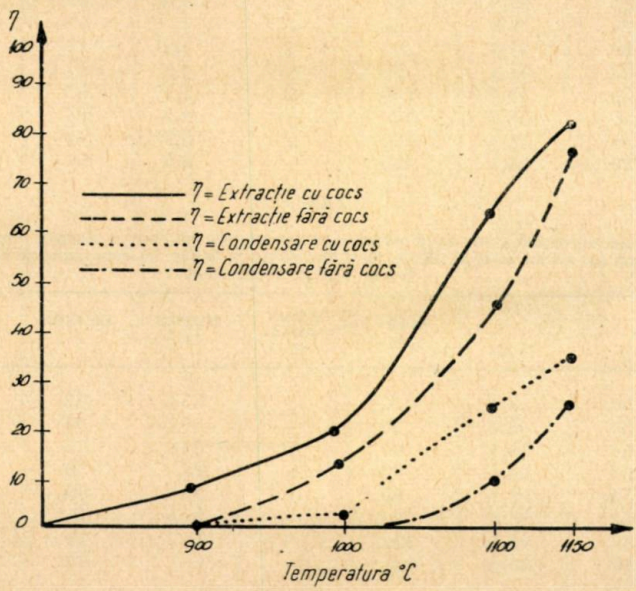


Fig. 13

Din experienţele efectuate se observă creşterea randamentului de extragere şi de condensare a zincului, o dată cu mărirea temperaturii de lucru şi a prezenţei cocsului în şarje. Reacţia este mai puternică la temperaturi mai mari de 900°C, randamente optime obţinîndu-se la 1150 — 1200°C randamentul de extragere a zincului şi totodată randamentul de condensare 98—99%. În cazul retortelor ceramice se constată (tabela 10) reducerea zincului la temperaturi mai mari de 1000°C şi de mare importanţă este prezenţa cocsului. În experienţele efectuate în condiţiunile tabelei 11 s-a lucrat cu o retortă ceramică veche care avea pe pereţii interiori depus un strat de carbon.

2. Influenţa duratei procesului

S-a efectuat un număr de experienţe pentru a se determina timpul minim necesar obţinerii randamentelor optime de extragere şi de condensare a zincului. Durata procesului este în strînsă legătură cu cantitatea de material supusă reducerii, cu cantitatea de gaz metan utilizată, temperatura şi prezenţa catalizatorilor. Rezultatele obţinute sînt cuprinse în tabelele 11, 12, 13, şi fig. 14, 15 şi 16.

Tabela 11

Reducerea aglomeratului de zinc cu ajutorul gazului metan la diferite durate de timp. Debit 6,3 l/h. S-a lucrat cu retorte ceramice vechi cu carbon în interior, timp de 30,80 şi 120 minute cu tub de alimentare ceramic. Temperatura de lucru 1100°C

Nr. exp.	Aglomerat		Temp. min	Adaos carbon g	Reziduu g	Zn extr. %	Zn cond.	
	g	% Zn					g	%
1	20	58,4	30	2	7,2	96	4,8	41
1′	20	58,4	30	—	6,7	92	5,6	48
2	20	58,4	60	2	5,2	99	10	85
2′	20	58,4	60	—	4,0	99	10,4	89
3	20	58,4	90	2	5,2	99	10,5	90
3′	20	58,4	90	—	4,8	97	11,2	96
4	20	58,4	150	2	5,5	99	11,3	97
4′	20	58,4	150	—	4,5	98	11,1	96
5	20	58,4	120	2	5,7	98	11,3	97
5′	20	58,4	120	—	5,9	96	11,0	94

Tabela 12

Influenţa duratei procesului de reducere asupra randamentului de extragere a zincului. S-a lucrat în retorte ceramice cu un debit de 78 l/h, cu şi fără adaos de carbon, la temperatura de 1100°C. Tub de alimentare din cuarţ

Nr. exp.	Aglomerat		Timp min	Adaos carbon g	Reziduu g	Zn extr. %	Zn cond.	
	g	% Zn					g	%
1	50	58,4	30	5	35,5	42	3	10
1′	50	58,4	30	—	39,5	30	0	0
2	50	58,4	60	5	24	72	8,7	29
2′	50	58,4	60	—	26	58	3,4	10
3	50	58,4	90	5	18	86	11	37
3′	50	58,4	90	—	23	75	5	17
4	50	58,4	120	5	16	92	12	41
4′	50	58,4	120	—	19	85	5,5	18

S-a cercetat de asemenea influența duratei procesului de reducere, folosindu-se însă același debit de gaz metan (8,41) și o anumită durată.

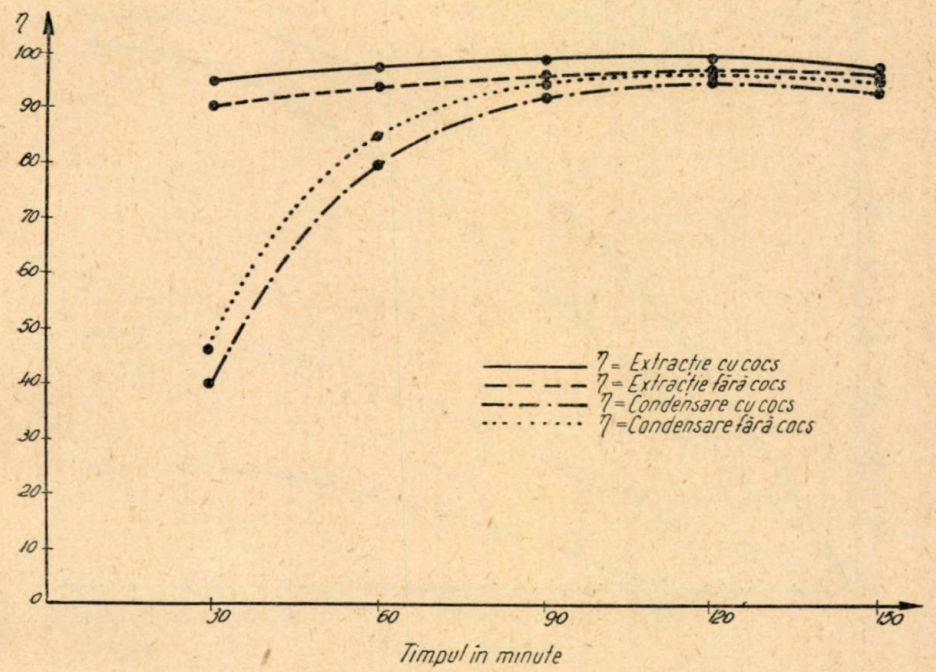


Fig. 14

Tabela 13

Influența duratei procesului. S-a lucrat la 1100°C cu și fără adaos de carbon în retorte de oțel cu Ni-Cr

Nr. exp.	Aglomerat		Timp min	Adaos carbon g	Debit l/h	Reziduu g	Zn extr. g	Zn cond.	
	g	%Zn						g	%
1	20	58,4	30	2	16,8	15,5	32	2	18
1′	20	58,4	30	—	16,8	16,5	23	0	0
2	20	58,4	60	2	8,4	10,7	79	8	72
2′	20	58,4	60	—	8,4	13,2	53	4,8	43
3′	20	58,4	90	2	5,6	8	92	9,8	89
3′	20	58,4	90	—	5,6	7,5	83	8	70
4	20	58,4	120	2	4,2	4,6	99	11,6	99
4′	20	58,4	120	—	4,2	4,7	99	11,5	99
5	20	58,4	150	2	3,4	7,2	93	10,5	92
5′	20	58,4	150	—	3,4	7,0	87	9	82

Comparînd rezultatele experiențelor cuprinse în tabelele 11, 12 și 13 se observă influența mare a naturii retortei, existența stratului de carbon depus pe pereții interiori și totodată faptul că un debit prea

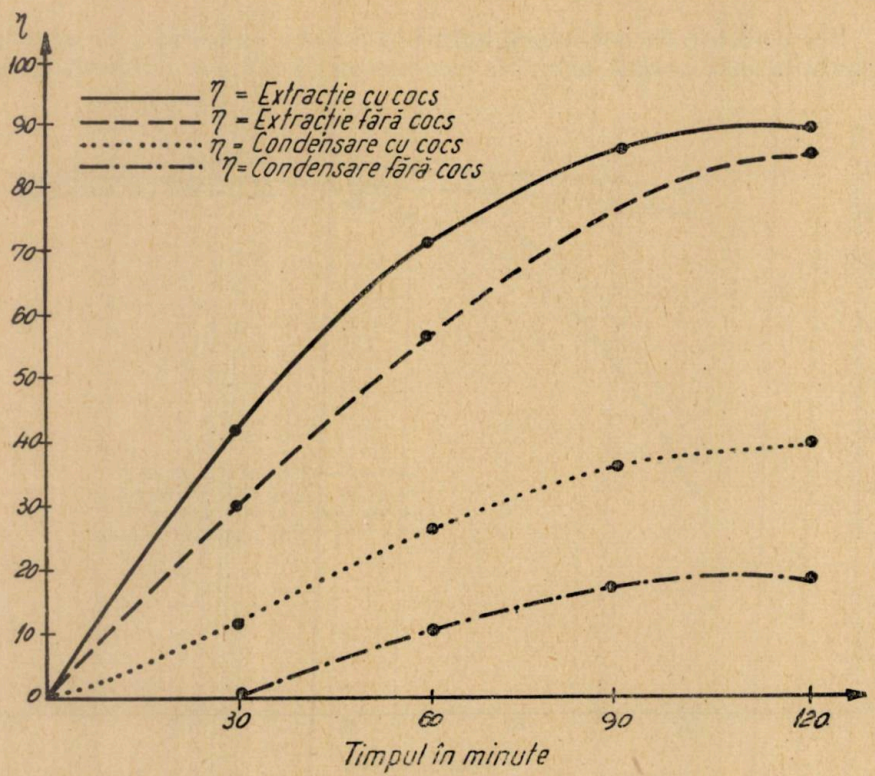

η
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
η = Extracție cu cocs
η = Extracție fără cocs
η = Condensare cu cocs
η = Condensare fără cocs
30
60
90
120
Timpul în minute

Fig. 15

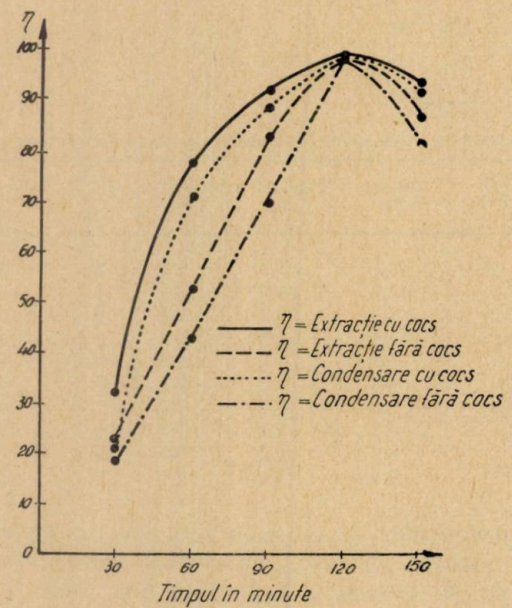

η
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
η = Extracție cu cocs
η = Extracție fără cocs
η = Condensare cu cocs
η = Condensare fără cocs
30
60
90
120
150
Timpul în minute

Fig. 16

prea mare de CH_4 duce la pierderi accentuate de zinc, prin antrenare cu gazele. Durata de 120 minute s-a dovedit optimă pentru extragerea și condensarea zincului metalic din 20—50 grame aglomerat la temperatura de 1100—1120°C.

3. Influența debitului de gaz metan utilizat

S-au efectuat experiențe variindu-se debitul de gaz metan utilizat în procesul reducerii de la 3,5 pînă la 78 l/h și o durată de 120 minute: (tabelele 14,15 și fig. 17, 18).

Tabela 14

Influența debitului de gaz metan asupra reducerii aglomeratului de zinc. S-a lucrat timp de 120 minute în retorte metalice la 1100°C

Nr. exp.	Aglomerat		Timp min	Debit l/h	Adaos carbon g	Reziduu g	Zn extr. %	Zn cond.	
	g	% Zn						g	%
1	50	58,4	120	3,5	5	36,5	48	9,7	33
1′	50	58,4	120	3,5	—	33	48	5	17
2	50	58,4	120	5,3	5	32,5	66	16	54
2′	50	58,4	120	5,3	—	27,5	70	13,5	45
3	50	58,4	120	8	5	25	78	18	62
3′	50	58,4	120	8	—	24,5	76	17,5	60
4	50	58,4	120	13	5	14,5	97	26	88
4′	50	58,4	120	13	—	15,5	94	22	75
5	50	58,4	120	19,5	5	15	95	26	90
5′	50	58,4	120	19,5	—	16	93,5	24	82
6	50	58,4	120	39	5	18,5	86	25	86
6′	50	58,4	120	39	—	17	89	19	67
7	50	58,4	120	58,5	5	15	96	20	69
7′	50	58,4	120	58,5	—	14	97	16	54
8	50	58,4	120	78	5	16,5	92	12	41
8′	50	58,4	120	78	—	19	84	5,5	18

Tabela 15

Influența debitului de gaz metan asupra reducerii aglomeratului de zinc. S-a lucrat cu retorte ceramice cu și fără adaos de cocs și cu tub de alimentare ceramic. Durata 120 minute la temperatura de 1100°C

Nr. exp.	Aglomerat		Debit l/h	Adaos carbon g	Reziduu g	Zn extr. g	Zn cond.	
	g	% Zn					g	%
1	20	58,4	6,3	2	6,2	97	11,2	96
1′	20	58,4	6,3	—	5,8	96	10,3	88
2	20	58,4	7,35	2	8	94	11	95
2′	20	58,4	7,35	—	4,5	100	11,6	99
3	20	58,4	8,4	2	7,5	96	11,3	96
3′	20	58,4	8,4	—	5,5	97	11,1	95

Din datele de mai sus se constată că debitul optim de gaz metan variază între 4,5 pînă la 6,3 l/h respectiv 100—300% exces. La un exces mai mare de gaz, viteza de circulație a gazelor în retortă este mare, ceea

ce duce la o antrenare a zincului în cantităţi mari şi scăderea randamentului de condensare.

Un factor care s-a urmărit de asemenea a fost acel al gradului de umplere al retortei şi respectiv al debitului de gaz metan, asupra procesului reducerii. S-au efectuat experienţe cu retorte care conţineau 20, 150, 200 şi 300 g, aglomerat cu şi fără adaos de cocs (tabela 16 şi fig. 19).

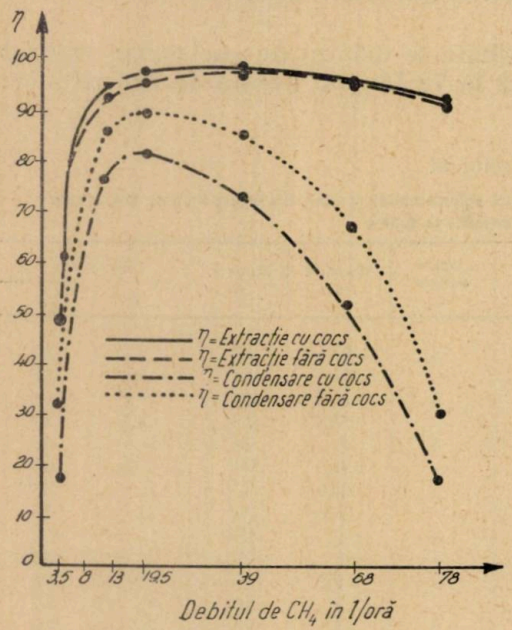


Fig. 17

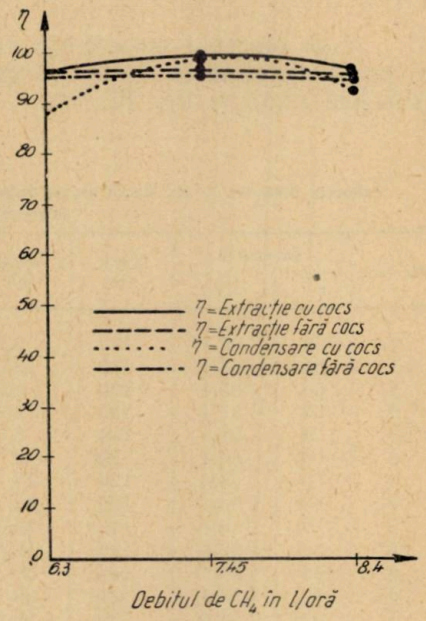


Fig. 18

Tabela 16

Influenţa gradului de umplere a retortei asupra reducerii aglomeratului de zinc. S-a lucrat cu retorte ceramice şi tub de alimentare cu gaz metan tot ceramic. Temperatura de lucru 1150°C

Nr. exp.	Aglomerat		Debit l/h	Tub alimentat CH_4	Durata min	Adaos carbon g	Reziduu g	Zn extr. %	Zn cond.	
	g	% Zn							g	%
1	20	58,4	58,5	metal	120	—	4,2	99	11,5	97
2	20	58,4	58,5	ceramic	120	—	4,5	98	4	34
2′	20	58,4	58,5	metal	120	2	5,5	99	11,6	99
3	50	58,4	58,5	metal	120	—	15	93	24	82
3′	50	58,4	58,5	metal	120	5	16,3	95	27	91
4	150	58,4	58,5	metal	120	—	7,8	65	32	36
4′	150	58,4	58,5	metal	120	15	75	70	60	70
5	150	58,4	29,25	metal	240	—	40	97	76	85
5′	150	58,4	29,25	metal	240	15	48	95	73	82
6	200	58,4	39,5	metal	240	—	64	95	82	73
6′	200	58,4	39,5	metal	240	20	62	94	110	94
7	300	58,4	58,5	metal	240	—	104	96	70	41
7′	300	58,4	58,5	metal	240	30	98	92	130	75

Din datele de mai sus se constată că gradul de umplere este un factor important mai ales pentru practica industrială, acesta va trebui adoptat la condițiile efective din industrie și coordonat și cu ceilalți parametri.

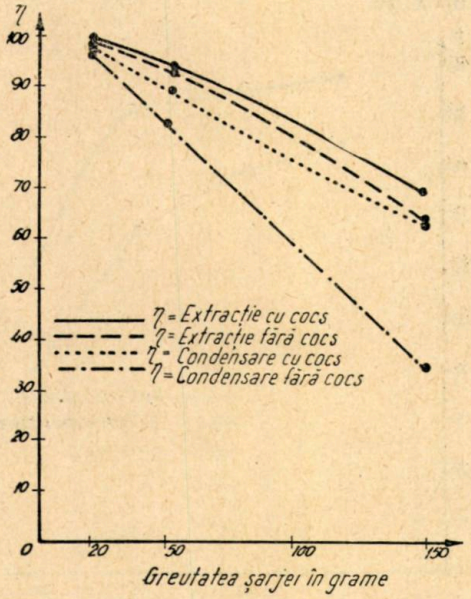


Fig. 19

4. Influența adaosului de cocs

S-au efectuat experiențe pentru a se cerceta modul în care prezența cocsului (carbonul) influențează asupra procesului de reducere cu gaz metan a aglomeratului de zinc (tabela 17 și fig. 20).

S-a lucrat în retorte metalice, folosind comparativ ca agent de reducere carbon solid și carbon + gaz metan, la temperatura de 1120—1150°C,

Tabela 17

Nr. exp.	Aglomerat		Durata min	Debit l/h	Adaos carbon g	Reziduu g	Zn extr. %	Zn cond.	
	g	% Zn						g	%
1	50	58,4	120	19,5	2,5	14	97	25	85
2	50	58,4	120	19,5	5	15	95	24	80
3	50	58,4	120	19,5	7,5	24	74	20	68,5
4	50	58,4	120	19,5	7,5	16	93	15	51,5
5	50	58,4	120	19,5	7,5	26	65	13	44,5
6	50	58,4	120	19,5	10	36	45	12	41
7	50	58,4	120	19,5	10	28	61,5	9	31
8	50	58,4	180	0	25	55	53	10	47,5

Datele de mai sus arată că o cantitate mai mare de cocs în șarje influențează negativ randamentul de extragere și condensare a zincului.

Chiar în prezenţa unei cantităţi de cocs necesară desfăşurării procesului fără prezenţa gazului metan, rezultatele obţinute sînt slabe deoarece nu s-a atins temperatura de lucru necesară pentru reducerea de către carbon a oxidului de zinc.

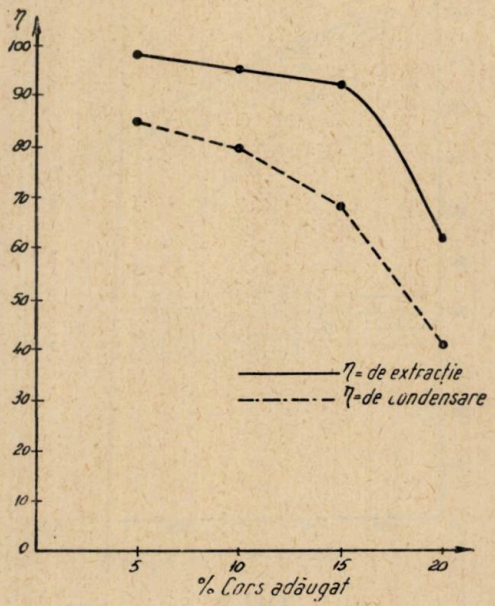


Fig. 20

5. Influenţa naturii aparaturii sau a adaosurilor de diferite materiale asupra procesului

Deoarece în decursul experienţelor efectuate s-a constatat influenţa mare pe care o are natura retortei (ceramică sau metalică) sau adaosul de carbon au fost efectuate o serie de încercări pentru a se urmări, în mod comparativ, randamentul de extragere şi de condensare a zincului în diverse condiţii (tabela 18).

Tabela 18

Influenţa aparaturii şi adaosurilor asupra procesului. Temperatura 1120—1150°C; durata 120 minute

Nr. exp.	Aglomerat		Tub alimentat CH_4	Debit l/h	Adaos carbon g	Reziduu g	Zn extr. %	Zn cond.	
	g	% Zn						g	%
1	50	58,4	ceramic	58,5	5	16	95	17	57
2	50	58,4	metalic	58,5	—	14	95	24	82
3	50	58,4	metalic	19,5	5	15	95	23,5	80
4	50	58,4	cuarţ	19,5	5+ 4 g span	20	84	21	72
5	50	58,4	metalic	19,5	4 g span	18	95	24	80
6	50	58,4	metalic	19,5	2,5 + 4 g span	15	95	24	80
7	50	58,4	metalic	19,5	2,5	16	94	25	82

Analiza datelor din tabela 18 arată că prezența carbonului respectiv a fierului favorizează procesul reducerii și respectiv al condensării zincului, exercitînd astfel un rol catalizator.

În aceeași ordine de idei, au fost efectuate o serie de experiențe în care s-a variat natura adaosurilor (cocs, oțel Ni-Cr, fier-oțel carbon, catalizator pe bază de nichel utilizat în industria amoniacului), locul pe care-l ocupă în retortă precum și forma sa (fig. 21). Rezultatele obținute sînt înscrise în tabela 19.

Tabela 19

Influența adaosurilor – catalizatorilor și a poziției lor în retortă. S-a lucrat cu retorte ceramice iar diafragmele utilizate aveau diametrul interior al tubului fiind prevăzute cu orificii de 3 mm ∅. Cantitatea de aglomerat utilizat 20 g cu 58,4% Zn, temperatura 1120–1150°C, durata 120 minute și un debit de 6,3 l/h

Nr. exp.	Aglomerat		Adaos catalizator	Reziduu		Zn extr. %	Zn cond.		Observații
	g	% Zn		g	Zn %		g	%	
1	20	58,4	diafragmă grafit	6	10,5	94,6	11	94	În fața retortei
2	20	58,4	„	7,2	21,6	80,4	10,3	84	În fundul retortei
3	20	58,4	diafragmă Ni-Cr	11,2	34,3	5,5	67	55,8	2 buc. în fața șarjei
4	20	58,4	„	6,6	11,2	93,8	9	77	Înaintea condensatorului
5	20	58,4	diafragmă Fe	5,3	8,9	96	11,2	95,5	În mijlocul retortei
6	20	58,4	„	5,5	9	95,75	10,9	93,5	În fața șarjei
7	20	58,4	—	5	8,4	96,3	10,7	91,7	Retorte vechi cu
8	20	58,4	—	5	10,2	94,3	9	77	negru de fum în interior pe pereți
9	20	58,4	—	11,5	35	65,8	4,5	38,5	Retorte noi
10	20	58,4	—	10	30,4	75,8	0	0	„ „
11	20	58,4	—	7	25	87,7	7,5	64	Retorte folosite odată
12	20	58,4	—	7	21,2	87,3	8	68,5	„
13	20	58,4	diafragmă cocs	6,7	13,4	92,3	7,5	64	În fundul retortei
14	20	58,4	diafragmă cocs	6,3	12	93,5	7,6	62,5	În fața șarjei
15	20	58,4	catalizator pe bază de Ni	6,8	14,2	91,7	10	85,6	Așezate în fund
16	20	58,4	„	4,7	8,25	96,7	11,2	96,2	În fața șarjei
17	20	58,4	diafragmă Ni-Cr	4,8	10,4	95,4	10,9	93,2	2 în față și 2 în fund
18	20	58,4	„	5	11,2	95,2	10,7	91,7	Idem
19	20	58,4	span fier	8,2	26,4	91,6	4,5	38,5	În fața șarjei
20	20	58,4	„ „	4,7	8,3	96,65	10,3	89,4	La $^1/_2$ retortă
21	20	58,4	„ „	5,2	7,5	95,75	10,05	85,7	„
22	20	58,4	„ „	11,2	35,6	65	5	43,5	La fundul retortei

Din datele de mai sus se constată că poziția și forma catalizatorului sînt de mare importanță pentru realizarea unei bune condensări a zincului. Este necesar ca acesta să se afle cît mai mult posibil înainte de zona de condensare în calea gazelor rezultate pentru a împiedica reacțiile secundare de oxidare. Forma catalizatorului se recomandă a fi aceea care să permită realizarea unui contact cît mai intim cu produsele reducerii.

Poziția și forma condensatorului sînt de mare însemnătate pentru procesul condensării, respectiv a trecerii zincului în stare lichidă prin răcirea lentă a vaporilor, însă suficient de rapidă pentru a nu fi antrenați de curentul de gaze afară din condensator.

Problema condensării s-a dovedit a fi una din cele mai pretențioase

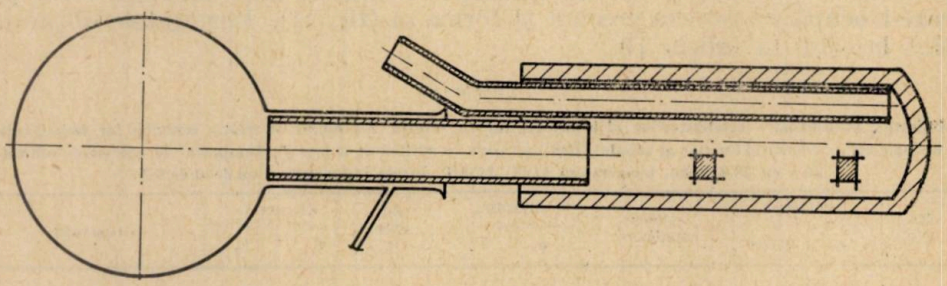


Fig. 21

cu privire la condițiile ce trebuie realizate pentru rezolvarea ei cu succes. Astfel de exemplu, s-a constatat că înlocuirea condensatorului avînd diametrul de 15 mm, cu un altul cu diametrul de 40 mm duce la o diminuare puternică a cantității de zinc condensat (la circa 50 %).

CONCLUZII ASUPRA PROCESULUI

1. Reducerea cu gaz metan a aglomeratului zincos s-a dovedit a fi posibilă într-o aparatură simplă de laborator care reproduce în mare parte condițiile existente în uzină. Aceasta ne permite să tragem concluzia că vor putea fi obținute randamente de extragere a zincului de peste 90 % (și de condensare) și în instalațiile industriale.

2. Gazul metan poate fi utilizat ca agent de reducere în metalurgia zincului, înlocuind alți combustibili greu de procurat. Folosirea gazului metan este aproape completă prin faptul că și gazele rezultate după reducere, prin conținutul lor ridicat de oxid de carbon au o mare putere calorifică, ceea ce permite utilizarea lor la încălzirea cuptoarelor.

3. Introducerea gazului metan ca agent de reducere permite realizarea unor condiții de lucru mult mai ușoare decît cele existente azi în industrie, mărește randamentul de extragere și permite o mecanizare foarte avansată a procesului.

4. Prin folosirea gazului metan se va putea mări cantitatea de aglomerat introdusă în retortă în locul volumului mare ocupat în șarje de către cărbunele adăugat pentru reducere; se poate mări deci în mod apreciabil capacitatea de lucru a instalațiilor.

Laboratorul de Metalurgie neferoasă,
Institutul Politehnic București

Primită la redacție la data de 5 decembrie 1959.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЦИНКОВЫХ АГЛОМЕРАТОВ ПРИ ПОМОЩИ МЕТАНА

РЕЗЮМЕ

Исследуются реакции, происходящие при восстановлении окиси цинка при помощи метана.

Вычисляются величины свободной энергии для более важных восстановительных реакций с CH_4, C, H_2 и CO.

С экспериментальной целью были проведены работы по восстановлению цинкового агломерата, содержащего 58,4% Zn, 1,4% S, 9,7% Fe и т.д.

Опыты производились в ретортах из огнеупорной глины и металлических с керамическими трубчатыми конденсаторами и алонжами в виде колбы Вурца.

Исследовалось влияние:

— температуры (800÷1 200°C),
— расхода метана (3,5÷78 л/час),
— продолжительности процесса (30÷150 минут),
— заполнения реторты материалом (20÷300 г),
— присадка кокса (0—10%),
— некоторых веществ (железа, хромникелевой стали, никелевого катализатора для синтеза аммиака),
— расположения этих веществ внутри реторты,
— вид аппаратуры (керамическая или металлическая).

На основании опытных данных, построены кривые изменения степени извлечения цинка и конденсации при восстановлении цинковых агломератов.

Наибольший процент извлечения цинка колебался между 96—99%, а степень конденсации — 94 — 98% от исходного цинка.

RÉDUCTION DES AGGLOMÉRÉS ZINCIFÈRES À L'AIDE DU GAZ MÉTHANE

RÉSUMÉ

On étudie les réactions produites pendant la réduction de l'oxyde de zinc à l'aide du gaz méthane.

On a calculé les valeurs de l'énergie libre pour les réactions les plus importantes de réduction à l'aide de CH_4, C, H_2 et CO.

Dans le domaine expérimental on a effectué des travaux de réduction d'un aggloméré de zinc à 58,4% Zn, 1,4% S, 9,7% Fe, etc.

Les expériences ont été effectuées à l'aide de retortes céramiques et métalliques, de condenseurs céramiques tubulaires, en utilisant comme allonges des ballons Wurtz.

On a étudié l'influence des facteurs suivants :

— température (800 ÷ 1200°C),

— débit du gaz méthane (3,5 ÷ 78 l/h),
— durée du processus (30 ÷ 150 minutes),
— degré de remplissage de la retorte avec du matériel (20 ÷ 300 grammes),
— quantité de coke ajoutée (0—10%),
— influence de certaines substances (fer, acier Cr-Ni, catalyseur en nickel pour la synthèse de l'ammoniaque),
— positions des substances ci-dessus indiquées à l'intérieur de la retorte,
— la nature de l'outillage (céramique ou métallique).

Sur la base des résultats des expériences on a tracé des courbes représentant la variation du rendement d'extraction et de condensation du zinc contenu dans l'agglomeré soumis à la réduction.

Le meilleur rendement d'extraction du zinc a été de 96—99%, et celui du condenseur de 94—98% de la quantité initiale de zinc.

BIBLIOGRAFIE

1. Al. LUPU, Studii şi cercetări de metalurgie, *4* (1959).
2. Ч. Г. МАИЕР, *Плавка цинка с точки зрения химии и термодинамики.* ОНТИН, 1933, 86—95.
3. C. G. MAIER, H. DOERNER, *Recent progress in reduction of zinc by natural gaz.* AIME, — contrib. 9 (1933).
4. H. DOERNER, *Reduction of zinc by natural gaz.* AIME, Transactions V, 121, 636—676 (1933).
5. — Zeitschrift für anorg. Chemie, *113*, 315 (1957).
6. I. CÎNDEA, C. KUHN, *Die Reduktion von Zinkoxid mit Naturgas.* Bulet. Soc. Chimie din Romînia, *3—4*, 125—128 (1933).
7. H. E. COLEY, *Zinc Metalurgy.* Minning., Mag. **35**, 323 (1926).
8. A. BUTTS, Metallurgical calculations, *4* (1947).
9. А. Н. ВОЛСКИ, *Теория металлургических процессов.* I. ОНТИ, (1935).
10. Z. HORWATH, A cinkoxid redukciojanal lyatszodo folyamatok termodinamikal viszgaláta. Kogászati Lapok, *1—2*, 32—35 (1957).
11. K. HOFFMANN, *Physikalisch-chemische Fragen der thermischen Zinkgewinnung.* Erzmetall, *3*, 270—276 (1951)
12. H. GROTHE, Bemerkungen zu dem Aufsatz von K. Hoffmann Erzmetal, *4*, 133—136 (1951).
13. K. HOFFMANN, *Physikalisch-chemische Fragen der thermischen Zinkgewinnug.* Erzmetall *3*, 276 (1951).
14. O. KUBACEVSKI, L. L. EVANS, *Metallurgical Thermochemistry.* London, 1951,
15. M. LAMARCHANDS, *Sur l'étude des réactions de la métallurgie du zinc.* Comptes rend., **170**, mars 1920, 805—807. Revue de Mét., **17**, 803—841 (1920).
16. O. DUMANSKI, A. KRUPKOWSKY, *Metalurghii tinka i cadmii.* Warszawa, 1951.
17. A. KRUPKOWSKY, *Zasady novoczenej metallurgi w zorysse.* Warszawa, 1951.
18. А. КРУПКОВСКИЙ, *Материалы научно технической конференции по вопросам улучшения техники производства цинка свинца и сопутствующих им металлов.* Москва, 306—308 (1957).
19. A. PERRY, *Chemical Engineers Handbook.* M. Graw Hill Book Comp, New-York, 1950.
20. З. ХОРВАТ, *Термодинамические расчеотъ процессов протекающих при восстановлении цинка.* Москва, 1957.
21. Ф. М. ЛОСКУТОВ, *Металлургия свинца и цинка.* Металлургиздат, 1956.
22. G. BJORLING, *Ein Beitrag zur Thermodynamik der Kondensation von Zink.* Erzmetal, **7**, *2*, 69 (1954).
23. Г. И. ПАГОДИН, АЛЕКСЕЕВ, Г. В. ЗЕМСКОВ, *Газовая цементация стали.* Машгиз, 1957, 29—30.

CONTRIBUȚII LA EXTRAGEREA VANADIULUI DIN MINEREURILE SĂRACE DE FIER DIN R.P.R.*)

DE

ANA MOSCOVICI și MARGARETA OLARU

Pe plan mondial, problema extragerii vanadiului la scară industrială s-a pus la începutul secolului XX, după stabilirea influenței pozitive a vanadiului asupra proprietăților oțelurilor. Peste 50% din oțelurile aliate conțin vanadiu. În cantități de numai 0,15—0,20%, vanadiul îmbunătățește proprietățile oțelurilor, făcînd posibilă întrebuințarea lor pe scară largă ca

— oțeluri pentru tăiere rapidă,
— oțeluri pentru construcția de mașini,
— oțeluri pentru destinație specială.

Ținînd seama de multiplele utilizări ale vanadiului în domeniul tehnicii actuale, cît și de perspectivele sale de utilizare în domeniul tehnicii noi, problema extragerii vanadiului s-a impus și la noi, cu atît mai mult cu cît dispunem de rezerve însemnate de minereuri cu vanadiu cu un conținut comparabil cu alte minereuri din străinătate.

Deși vanadiul este foarte răspîndit în natură, 0,02% din scoarță (mai mult decît Cu, Zn, Pb), el nu formează decît foarte rar zăcăminte proprii, găsindu-se mai ales în stare dispersă și anume în magnetite, titano-magnetite și minereuri fero-fosforoase, în care vanadiul înlocuiește izomorf fierul, respectiv fosforul.

În consecință, baza de exploatare pentru vanadiu, o formează minereurile de fier — titano-magnetite și fero-fosforoase, în care vanadiul se găsește ca impuritate.

Încercări de valorificare a vanadiului din minereuri indigene

În compoziția minereurilor de vanadiu din R.P.R., mineralele utile sînt magnetita Fe_3O_4 și ilmenita $FeTiO_3$; vanadiul concentrîndu-se în magnetită.

*) Lucrările au fost executate la Institutul de cercetări metalurgice ICEM.

În general, titano-magnetitele utilizate în lumea întreagă, au un conţinut în fier între 40—60% şi în vanadiu între 0,03—0,1%. În cazul minereurilor sărace în fier, cum este cazul minereurilor noastre, Fe sub 25% şi în vanadiu 0,05—0,06%, se recomandă o concentrare prealabilă prin separare electromagnetică, obţinîndu-se o fracţiune magnetică îmbogăţită în vanadiu, o fracţiune slab magnetică îmbogăţită în titan şi un steril. Fracţiunea magnetică conţinînd aproape întreaga cantitate de vanadiu din minereu, se topeşte în scopul obţinerii unei fonte cu vanadiu.

Schema tehnologică adoptată de noi pentru extragerea vanadiului din minereuri de fier sărace, pornind de la minereu şi pînă la obţinerea oxizilor de vanadiu, este indicată la pag. 89.

SCHEMA TEHNOLOGICĂ GENERALĂ DE OBŢINERE A VANADIULUI DIN MINEREURI SĂRACE DE FIER

Măcinarea şi concentrarea magnetică

Minereul utilizat pentru încercările de extragere a vanadiului, a fost un minereu sărac de fier, a cărui analiză chimică se vede în tabela 1.

Tabela 1

Analiza chimică %

Fe	TiO_2	SiO_2	Mn	Al_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	V
13,19	4,80	40,12	0,12	14,85	12,65	7,84	0,115	0,06

Analiza calcografică a minereului arătînd o concrescenţă înaintată a mineralelor utile cu ganga, minereul a fost măcinat la granulaţia necesară separării lor şi anume 0,25—0,3 mm. Minereul măcinat s-a supus separării magnetice umede la 1 000 Oe, obţinîndu-se un concentrat cu 42% Fe, 7,35% TiO_2 şi 0,44% V.

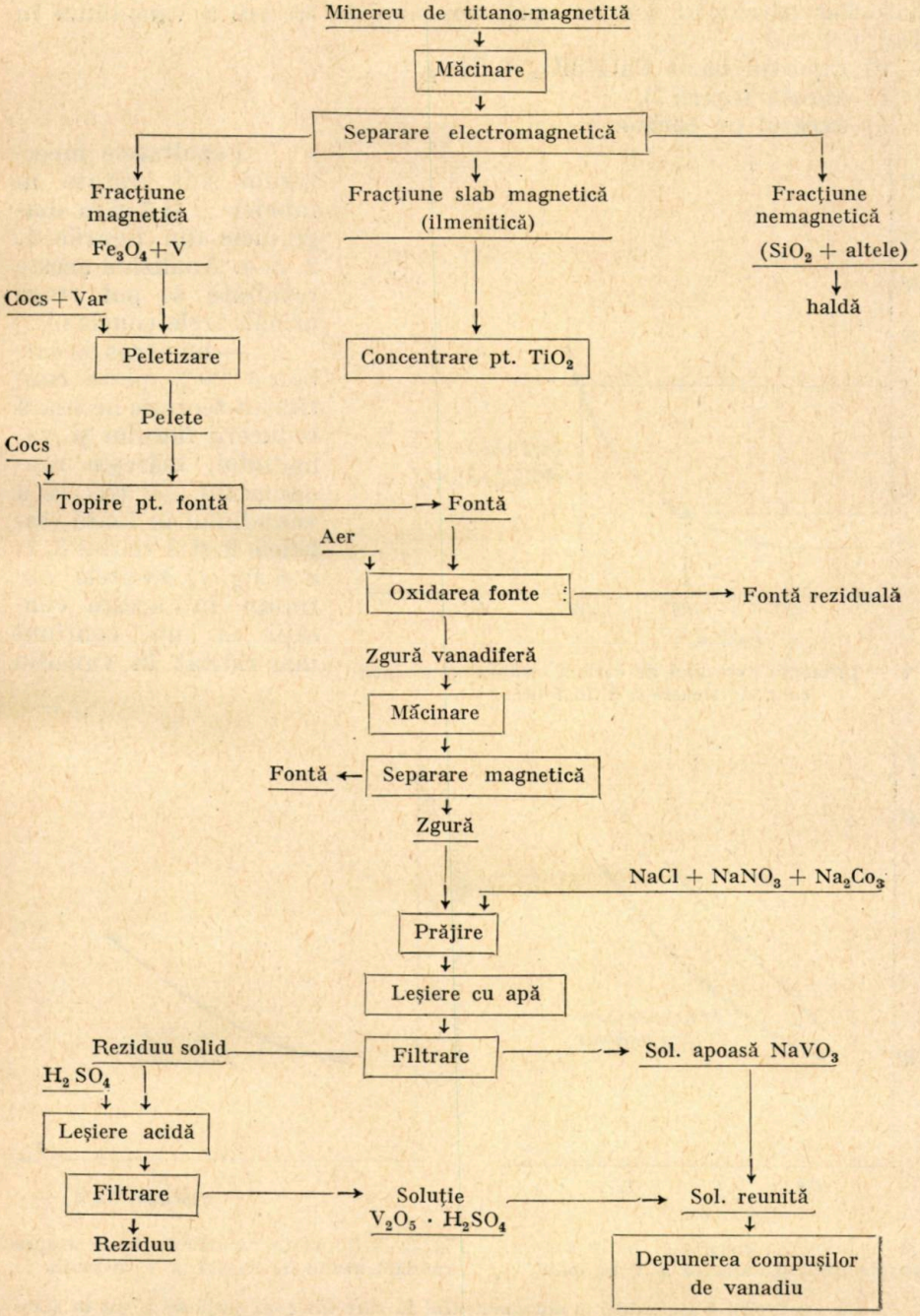
Peletizarea

Concentratul magnetic cu vanadiu a fost peletizat cu cocs şi fondanţi, în scopul realizării unui contact cît mai intim între minereu şi reducător, în timpul topirii pentru fontă.

În compoziţia peletelor s-au introdus 5% rumeguş, 15% apă, cocsul necesar reducerii fierului şi vanadiului, var pînă la realizarea unui raport bazic $CaO/SiO_2 + TiO_2 = 0,6$ şi ca liant s-a folosit dextrină 3%. Mărimea peletelor a variat între 5—20 mm.

Topirea pentru fontă

În procesul de topire, vanadiul se reduce cu cărbune şi trece în fontă. Topirea s-a executat în cuptor electric cu arc. S-a studiat influenţa


Minereu de titano-magnetită
Măcinare
Separare electromagnetică
Fracțiune magnetică
Fe_3O_4+V
Fracțiune slab magnetică (ilmenitică)
Fracțiune nemagnetică
(SiO_2 + altele)
haldă
Cocs+Var
Peletizare
Concentrare pt. TiO_2
Pelete
Cocs
Topire pt. fontă
Fontă
Aer
Oxidarea fonte
Fontă reziduală
Zgură vanadiferă
Măcinare
Fontă
Separare magnetică
Zgură
$NaCl + NaNO_3 + Na_2Co_3$
Prăjire
Leșiere cu apă
Reziduu solid
Filtrare
Sol. apoasă $NaVO_3$
H_2SO_4
Leșiere acidă
Filtrare
Soluție $V_2O_5 \cdot H_2SO_4$
Sol. reunită
Reziduu
Depunerea compușilor de vanadiu

următorilor parametri asupra randamentului de trecere a vanadiului în fontă :

a) raportul bazic $CaO/SiO_2 + TiO_2$,
b) durata topirii *),
c) excesul de carbon.

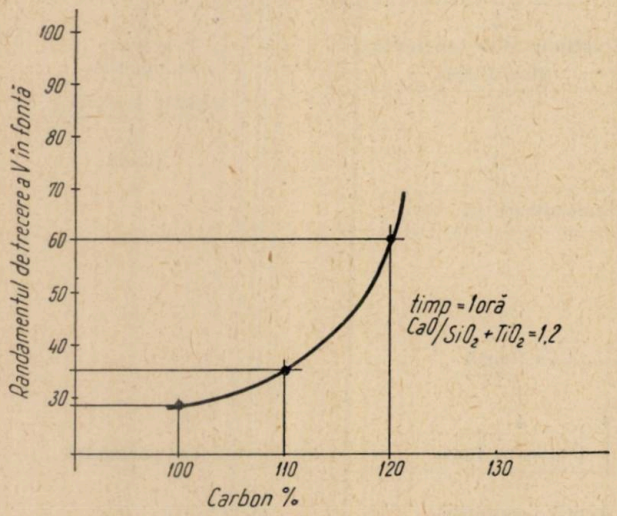


Fig. 1. — Influenţa excesului de carbon asupra randamentului de trecere a V în fontă.

Rezultatele încercărilor sînt arătate în tabelele 2 şi 3 şi în diagramele din figurile 1, 2, 3, 4. Analizînd aceste rezultate se pot trage următoarele concluzii :

— un exces de carbon = 20 % peste cantitatea teoretic necesară reducerii fierului şi vanadiului, măreşte randamentul de trecere a vanadiului în fontă (tabelele 2 şi 3 rîndul 3, 7, 8 şi fig. 1). Fontele obţinute în aceste condiţii au un conţinut mai ridicat în vanadiu

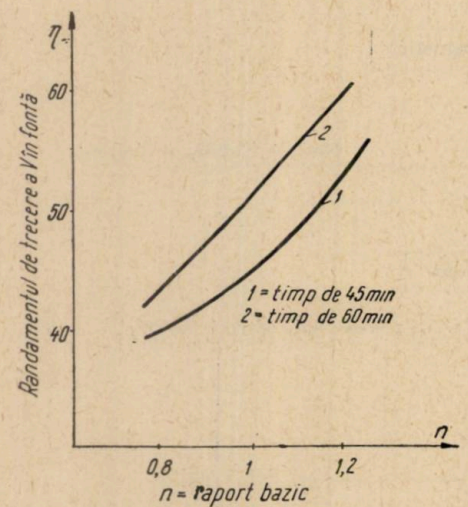


Fig. 2. — Influenţa raportului bazic asupra randamentului de trecere a V în fontă.

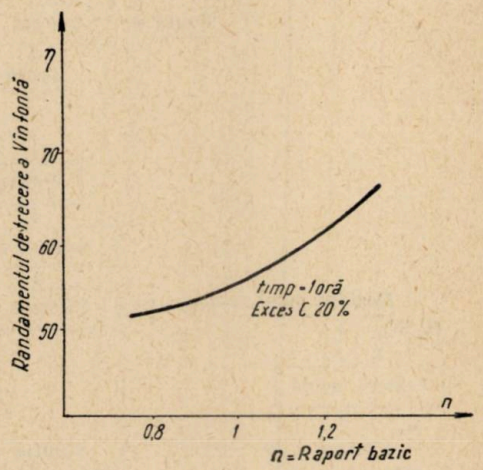


Fig. 3. — Influenţa raportului bazic asupra randamentului de trecere a V în fontă.

*) Durata topirii s-a considerat din momentul în care întreaga şarjă se găsea în stare lichidă.

(0,5—0,63 % V), iar zgurile corespunzătoare au un conținut mai scăzut în fier;

— raportul bazic $CaO/SiO_2 + TiO_2$ optim a fost egal cu 1,2 obținînd în aceste cazuri randamente egale cu 50—63 % (tabela 2 rîndul 5, 6, 7 și fig. 2; tabela 3 rîndul 3, 7, 8, 9 și fig. 3);

— durata de reacție optimă a fost de o oră (fig. 4). În cazul încercărilor de topire cu o durată de reacție de numai 30 minute (tabela 2 rîndul 5), s-a constatat o reducere insuficientă a fierului și vanadiului, iar în cazul prelungirii duratei la $1^1/_2$ h (tabela 3 rîndul 9) randamentul de trecere a vanadiului în fontă a rămas același ca și pentru o durată de o oră.

În timpul topirii au loc pierderi de vanadiu prin volatilizare, care cresc pe măsură ce durata de topire se mărește, iar raportul bazic și excesul de carbon scad.

În încercările de valorificare a minereurilor sărace de fier cu vanadiu, efectuate în condiții optime ($CaO/SiO_2+TiO_2=1$, 2, durata = 1 h, exces carbon = 20 %), fontele obținute au arătat un conținut în vanadiu între 0,55—0,63 % (tabela 2 rîndul 7 și tabela 3 rîndul 3, 7, 8).

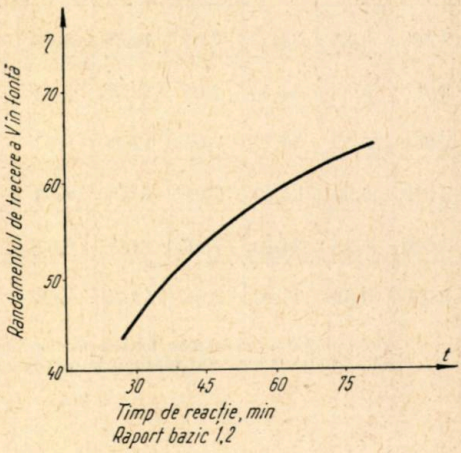


Fig. 4. — Influența duratei de reacție asupra randamentului de trecere a V în fontă.

Conținutul în siliciu și mangan al fontelor (tabela 3) a fost foarte redus, suma conținuturilor acestor două elemente fiind întotdeauna sub 1 %, condiție absolut necesară pentru obținerea unor zguri bogate în vanadiu.

Oxidarea fontei

Fonta vanadiferă se supune oxidării, în scopul obținerii unei zguri bogate în vanadiu (V peste 4 %), în funcție de conținutul inițial al fontei.

Ordinea de oxidare a elementelor este următoarea: siliciu, mangan, vanadiu, carbon, fosfor. Rezultă deci că zgura formată în stadiile inițiale de suflare, conține practic întreaga cantitate de siliciu și mangan și cea mai mare parte din vanadiu (peste 90 %).

Suflarea trebuie condusă deci pînă la apariția unei degajări intense din metal a oxidului de carbon, degajare ce arată o accelerare a reacției de ardere a carbonului. Literatura recomandă ca arderea carbonului să nu depășească 20 % din conținutul inițial al fontei în carbon.

Pentru obținerea unor zguri bogate în vanadiu, pornind de la fontă relativ săracă, se mai impun următoarele condiții:

— limitarea conținutului în siliciu sub 0,5 % și a manganului sub 1 %;

Tabela

Rezultatele

Șarja g	Analiza peletelor %					Raport $CaO/SiO_2 + TiO_2$	Durata în minute	Fontă	Zgură	Analiza fontei %		
	V	Fe	TiO_2	SiO_2	CaO			g	g	V.	C.	Si
2 000	0,33	34,53	7,05	12,78	8,03	0,8	45	690	900	0,39	4,66	—
2 000	0,33	34,53	7,05	12,78	8,03	0,8	60	690	900	0,43	5,35	3,22
2 000	0,33	34,53	7,05	12,78	8,03	1	45	690	970	0,42	5,42	—
2 000	0,33	34,53	7,05	12,78	8,03	1	60	690	970	0,5	4,90	0,09
2 000	0,33	34,53	7,05	12,78	8,03	1,2	30	690	1 080	0,42	4,23	—
2 000	0,33	34,53	7,05	12,78	8,03	1,2	45	690	1 080	0,51	5,02	1,63
2 000	0,33	34,53	7,05	12,78	8,03	1,2	60	690	1 080	0,58	5,01	0,75

Obs. Cantitatea de carbon folosită în încercări a fost egală cu cantitatea stochiometric necesară reducerii
Obs. Randamentele sînt raportate la cantitatea teoretică de zgură și fontă; pierderile mecanice nu au

Tabela

Rezultatele

Analiza peletelor %					$CaO/SiO_2 + TiO_2$	Șarja	Cocs exces	Durată	Fontă	Zgură	Analiza fontei %					
V	Fe	TiO_2	SiO_2	CaO		kg	%	ore	g	g	V	C	Si	Mn	P	Fe
0,25	29,71	6,53	14,61	8,43	0,8	20	20	1	3 940	13 200	0,43	4,46	0,09	0,08	0,027	95,85
.	.	.	.	.	1	20	20	1	5 940	14 000	0,47	4,56	0,41	0,12	0,015	94,38
.	.	.	.	.	1,2	20	20	1	5 940	14 700	0,53	4,58	0,58	0,25	0,013	92,07
0,44	42,06	7,35	12,42	5,16	1,2	20	st	1	8 400	11 300	0,25	4,46	0,37	0,17	—	—
.	.	.	.	.	1,2	20	st	1	8 400	11 300	0,29	4,14	0,32	0,11	—	—
.	.	.	.	.	1,2	20	10	1	8 400	11 300	0,37	4,14	0,22	0,04	—	—
.	.	.	.	.	1,2	20	20	1	8 400	11 300	0,54	4,30	0,04	0,30	0,016	95,59
.	.	.	.	.	1,2	20	20	1	8 400	11 300	0,62	4,32	0,20	0,19	—	—
.	.	.	.	.	1,2	20	20	$1^1/_2$	8 400	11 300	0,63	5,24	0,09	0,38	0,024	94,88

2

încercărilor

Analiza zgurii %				Randament în V					Randament în Fe				
				fontă		zgură		total %	fontă		zgură		total %
V	Fe	SiO_2	CaO	g	%	g	%		g	%	g	%	
0,31	2,38	27,0	38,7	2,68	40,5	2,79	42,5	83,0	656	95	21,4	3,0	98,0
0,08	1,05	28,4	35,2	2,96	44,3	0,72	11,4	55,7	656	95	9,5	1,3	96,3
0,17	3,06	25,4	42,0	2,90	44,0	1,65	25,0	69,0	656	95	29,6	4,1	99,1
0,12	0,01	24,98	39,8	3,44	52,2	1,16	17,8	70,0	656	95	1,0	0,3	95,3
0,31	3,51	21,33	42,0	2,90	44,0	3,35	50,6	94,6	656	95	37,9	1,4	96,4
0,25	3,15	19,0	45,7	3,52	53,4	2,70	40,9	94,3	656	95	34	3,5	98,5
0,13	1,47	24,2	42,7	4,00	60,7	1,41	21,4	82,1	656	95	15,9	2,3	97,3

fierului şi vanadiului şi s-a adăugat un exces de 20%.
fost luate în considerare.

3

încercărilor

Analiza zgurii %					Randament V					Randament Fe				
					fontă		zgură		total	fontă		zgură		total
V	Fe	SiO_2	CaO	MgO	g	%	g	%	%	g	%	g	%	%
0,002	0,28	32,94	30,48	7,16	25,54	52	0,26	0,52	52,26	5 750	96,5	39	0,65	97,15
0,0014	0,19	28,11	23,11	7,37	27,92	56	0,20	0,4	56,2	5 600	94,2	27	0,45	94,65
0,0006	0,17	31,37	29,32	7,37	31,50	63	0,08	0,16	63,08	5 460	91,8	25	0,42	92,20
0,24	0,87	—	34,11	7,53	21	23,9	27,12	30,6	54,5	7 980	95	98,3	1,17	96,17
0,11	0,84	—	31,55	7,17	24,4	27,6	12,43	14,1	41,7	7 980	95	94,8	1,13	96,13
0,03	1,36	32,09	39,35	7,70	31,08	35,3	3,39	3,9	39,2	7 980	95	153,8	1,83	96,83
0,11	0,17	22,39	40,62	7,19	45,36	57,5	12,43	14,1	65,6	7 980	95	19,2	0,23	95,23
0,080	0,43	23,75	36,27	7,04	52,08	59,2	9,04	10,2	69,4	7 980	95	31,6	0,38	95,38
0,109	0,32	20,23	46,52	—	52,92	60,2	12,31	13,8	74,0	7 980	95	36,2	0,43	95,43

— temperatură relativ scăzută de suflare 1250—1270°C pentru crearea de condiţii termo-dinamice favorabile oxidării vanadiului şi păstrării unui conţinut ridicat în carbon (peste 3% la sfîrşitul devanadării).

Oxidarea fontelor se poate face prin suflarea lor cu aer, oxigen sau folosirea unui oxidant solid (ex. deşeuri de fier oxidate, minereuri oxidice cu un conţinut mic în steril).

Pentru oxidarea fontelor obţinute din minereurile noastre, cantitatea de oxigen necesară oxidării vanadiului a fost calculată cu un exces de 100% peste cantitatea necesară oxidării siliciului, manganului şi vanadiului. Introducerea oxidantului s-a făcut la temperatura de circa 1250°C. Zgura separată după răcire s-a măcinat şi s-a separat prin sitare (— 0,25 mm) de picăturile de fontă.

Rezultatele încercărilor de oxidare sînt arătate în tabelele 4 şi 5.

Tabela 4

Compoziţia chimică a fontei înainte şi după oxidare

Nr. crt.		V	Si	Mn	C	Oxidant
		%				
1	a)	0,37	0,19	0,04	4,33	
	b)	0,29	0,04	0,19	—	
2	a)	0,44	1,02	—	4,95	arsură
	b)	0,24	—	—	—	
3	a)	0,52	0,41	0,218	4,75	aer
	b)	0,12	0,04	0,090	3,11	
4	a)	0,27	0,34	0,14	4,30	aer
	b)	0,15	0,18	0,09	2,30	
5	a)	0,24	0,86	0,19	4,00	arsură
	b)	0,02	0,18	0,80	2,14	
6	a)	0,36	0,13	0,08	3,92	O_2
	b)	0,08	0,17	0,12	2,02	O_2
7	a)	0,62	0,20	0,19	4,32	
	b)	0,04	0,38	0,04	1,72	O_2

Tabela 5

Compoziţia chimică a zgurilor vanadifere

Nr. crt.	V în fontă %	Compoziţia chimică a zgurii %						
		V	Fe_{tot}	Fe_{met}	MnO	SiO_2	CaO	MgO
1	0,37	3,02	20,21	—	—	—	—	—
2	0,44	3,21	54,11	24,15	1,77	19,14	1,42	—
3	0,52	2,82	58,01	22,09	1,92	19,72	2,05	—
4	0,27	2,60	31,87	—	1,55	25,52	6,42	3,38
5	0,24	4,53	50,64	17,46	1,71	18,82	2,21	—
6	0,36	4,23	51,76	20,19	2,26	16,54	1,81	1,06
7	0,62	5,03	52,99	18,16	1,89	17,49	1,85	2,48

Încercările de oxidare a fontelor vanadifere, în scopul trecerii vanadiului în zgură, au dus la următoarele concluzii :

— Cele mai bune rezultate din punctul de vedere al conținutului de vanadiu în zgură, 4—5% V, s-au obținut în cazul oxidării fontelor prin suflaie cu oxigen și cu evacuarea zgurii în stare lichidă.

— Cantitatea de zgură obținută a reprezentat circa 10—18% din greutatea fontei supusă oxidării.

— Gradul de îmbogățire în vanadiu al zgurilor a fost de max. 20%.

Zgurile au antrenat o cantitate apreciabilă de fier metalic, care s-a îndepărtat printr-o separare magnetică manuală (tabela 6).

Tabela 6

Separare magnetică

	Zgura inițială	Fracțiunea nemagnetică	Fracțiunea magnetică
V %	4,90 0,57	6,20 3,76	3,15 0,49

Se observă că fracțiunea nemagnetică (care a reprezentat circa 70% în greutate), are un conținut în vanadiu mult superior fracțiunii magnetice.

Prelucrarea hidrometalurgică a zgurilor vanadifere

Cea mai răspîndită metodă de prelucrare a zgurilor cu vanadiu este prăjirea oxidantă cu clorură de sodiu la 800—850°C, în scopul oxidării vanadiului la valența maximă (V^{5+}) și formarea vanadatului de sodiu solubil în apă.

Șarja pentru prăjire a fost alcătuită din zgură măcinată amestecată cu clorură de sodiu, carbonat de sodiu și azotat de sodiu pentru facilitarea oxidării vanadiului. S-a lucrat la 800—850°C în atmosferă oxidantă (insuflare de aer) durata fiind egală cu 3 h. Răcirea materialului prăjit s-a făcut brusc prin introducerea în apă a materialului înroșit, în scopul evitării formării unor compuși secundari, în care vanadiul să aibă trepte inferioare de valență.

S-a studiat influența adaosurilor de carbonat de sodiu și azotat de sodiu, asupra gradului de solubilizare a vanadiului.

Leșierea materialului prăjit s-a făcut cu acid sulfuric 8%, la temperatura camerei, raportul $S/L = 1 : 2,5$, timp de 3 h.

Rezultatele prelucrării hidrometalurgice a zgurilor se văd în tabela 7.

Din analiza rezultatelor cuprinse în tabela 7 rezultă următoarele:

— Adaosurile de Na_2CO_3 și $NaNO_3$ îmbunătățesc rezultatele prăjirii în sensul oxidării vanadiului la treapta maximă de valență și obținerea de compuși ai vanadiului ușor solubili.

— În condiții optime de lucru (8% NaCl, 1% $NaNO_3$, 3% Na_2CO_3) gradul de solubilizare al vanadiului a atins 95%.

Tabela

Rezultatele prelucrării

Greutatea zgurii g	Analiza zgurii %							Temp. de prăjire °C
	V	Fe	SiO_2	CaO	NaCl	$NaNO_3$	Na_2CO_3	
100	2,42	—	16,16	5,41	8	1	—	850
150	2,60	31,87	25,52	6,42	8	1	3	850
150	2,60	31,87	25,52	6,42	8	1	3	850
100	2,60	31,87	25,52	6,42	8	1	3	850
100	4,53	50,64	18,82	2,21	8	1	—	820
100	4,53	50,64	18,82	2,21	8	—	3	820
100	4,53	50,64	18,82	2,21	8	1	3	820
100	4,53	50,64	18,82	2,21	8	—	—	820

Precipitarea pentoxidului de vanadiu

Prin leşierea zgurilor prăjite oxidant s-au obţinut în funcţie de conţinutul de vanadiu al zgurii, soluţii de concentraţii diferite. Din soluţiile sărace reunite (circa 4 g/l) s-a precipitat vanadiul ca vanadat de fier la pH = 1, utilizînd o soluţie de sulfat feros saturată. S-a adăugat apoi hidrat de sodiu pînă la pH = 2,5 şi s-a încălzit. S-a obţinut un precipitat de vanadat de fier cu circa 50% V_2O_5.

Din soluţiile bogate (14—16 g/l) s-a precipitat vanadiul ca pentoxid de vanadiu la pH = 2. S-a obţinut un precipitat roşu-brun cu 82,5% V_2O_5 şi urme de fier, care după calcinare la 230°C a arătat un conţinut de 90,6% V_2O_5.

CONCLUZII

S-au studiat condiţiile de prelucrare metalurgică a concentratului de magnetită vanadiferă, obţinut prin prepararea rocilor bazice din R.P.R.

Prin topirea concentratului la un raport bazic $CaO/SiO_2 + TiO_2 = 1,2$ şi cu un exces de carbon de 20% s-au obţinut fonte cu 0,6% V şi suma Si + Mn sub 1%.

Prin oxidarea fontelor vanadifere (0,6% V) cu oxigen la temperaturi de 1250—1270°C s-au obţinut zguri cu 6% V.

Prin leşierea zgurilor prăjite în amestec cu 8% NaCl, 1% $NaNO_3$ şi 3% Na_2CO_3, cu o soluţie de 8% SO_4H_2, s-a obţinut un grad de solubilizare al vanadiului de 95%.

Prin hidroliza soluţiilor cu 14—16 g/l V la un pH = 2, s-a obţinut un precipitat de pentoxid de vanadiu care după calcinare a avut un conţinut de 90% V_2O_5 şi urme de fier. Pentoxidul de vanadiu constituie materia primă pentru obţinerea ferovanadiului.

Primită la redacţie la data de 4 decembrie 1959.

7

hidrometalurgice a zgurilor

Durata ore	Lesierea			Greutatea reziduului g	V în reziduu g	Gradul de solubilizare V %
	H_2SO_4 %	°C	ore			
3	—	90	3	110	0,82	37,2
3	—	90	3	160	0,40	58,0
3	8	20	3	153	0,26	90,0
3	8	20	3	97	0,29	89,2
3	8	20	3	89	0,24	95,0
3	8	20	3	88	0,21	95,4
3	8	20	3	97	0,25	94,6
3	8	20	3	110	1,16	62,0

К ВОПРОСУ ПОЛУЧЕНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ БЕДНЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД РНР

РЕЗЮМЕ

Опыт добычи ванадия из румынских бедных железных руд позволяет получить ванадий в виде пятиокиси ванадия и железа в виде чугуна.

Достигнуты следующие результаты:

a) Методом магнитной сепарации получен концентрат, содержащий 42% Fe и 0,44 V.

b) Методом восстановительной плавки ванадиевого магнитного концентрата получены чугуны, содержащие 0,6% V.

c) Методом окисления ванадиевых чугунов кислородом получены шлаки с сдержанием до 5% V.

d) Полученные шлаки были подвергнуты хлорирующему обжигу с последующим выщелачиванием серной кислоты. Растворимость ванадия достигла 96%.

e) Из растворов, содержащих 14—16% г/л ванадия гидрализом получены осадки с 90% V_2O_5.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Влияние избытка углерода на выход ванадия в чугун.
Рис. 2. — Влияние основного отношения на выход ванадия в чугун.
Рис. 3. — Влияние основного отношения на выход ванадия в чугун.
Рис. 4. — Влияние продолжительности реакции на выход ванадия в чугун.

CONTRIBUTION AU PROBLÈME DE L'EXTRACTION DU VANADIUM DES MINERAIS PAUVRES EN FER DE LA R.P.R.

RÉSUMÉ

Les essais d'extraction du vanadium des minerais pauvres en fer de la République Populaire Roumaine mettent en valeur le vanadium sous forme d'oxydes de vanadium et le fer sous forme de fonte.

Les résultats sont les suivants :

a) Par concentration magnétique on a obtenu un concentré contenant 42% Fe et 0,44% V.

b) Par fusion réductrice du concentré magnétique vanadifère, on a obtenu des fontes à 0,6% V.

c) En oxydant les fontes vanadifères à l'oxygène, on obtient des scories à 5% V.

d) Par lessivage à H_2SO_4 des scories grillées d'une manière oxydante, on a obtenu une solubilisation du vanadium de 95%.

e) En précipitant les solutions riches en V (14—16 grammes au litre) on obtient des précipités de V_2O_5 d'une pureté de 90%.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Influence de l'excès de carbone sur le rendement du passage du vanadium dans la fonte.

Fig. 2. — Influence du rapport basique sur le rendement du passage du vanadium dans la fonte.

Fig. 3. — Influence du rapport basique sur le rendement du passage du vanadium dans la fonte.

Fig. 4. — Influence de la durée de réaction sur le rendement du passage du vanadium dans la fonte.

BIBLIOGRAFIE

1. Г. А. Меерсон, А. Н. Зеликман, *Металлургия редких металлов*. Москва, 1955.
2. Вильям Ростокер, *Металлургия ванадия*. Москва, 1959.
3. Б. П. Елютин, *Ферросплавы*. Металлургиздат, 1951.
4. D. Troja, K. Palka, Hutnicke listy, *4*, 371 (1958).
5. J. Sandor, Metallurgia, **46**, *12* (1952).

STUDII PRIVIND PRĂJIREA ÎN STRAT FLUIDIZAT A CONCENTRATELOR PLUMBOASE DIN R.P.R. *)

DE

F. OLARU şi V. MAVROMATI

În prezent, plumbul se extrage exclusiv pe cale pirometalurgică din concentrate plumboase (în care se găseşte sub formă de sulfură), după o prăjire parţială, urmată de o prăjire aglomerantă şi de o reducere a materialului aglomerat în cuptoare cu cuvă verticală.

În ţările mai dezvoltate din punct de vedere industrial, s-a eliminat faza de prăjire parţială, concentratul plumbos fiind introdus împreună cu şarja de topire direct la prăjirea aglomerantă. Această metodă are dezavantajul de a reîntoarce o cantitate mare din materialul aglomerat, ca retur, coborînd mult productivitatea instalaţiilor de aglomerare.

În ambele procedee dezavantajul cel mai mare constă în faptul că sulful existent în concentrat (15—25%), se pierde în întregime cu gazele diluate de la prăjire sau aglomerare.

În cazul obţinerii plumbului pe cale pirometalurgică, unde se foloseşte metoda prăjirii parţiale în cuptoare mici cu vatră (Tellerofen) dezavantajul este şi mai mare avînd în vedere productivitatea mică a acestor cuptoare (10—14 t/24h), care implică un mare număr de cuptoare de prăjire, consum mare de energie şi de manoperă.

La prăjirea parţială a concentratelor plumboase la o productivitate de circa 14 t/24h, se obţin gaze cu un conţinut de 1—2% SO_2 şi un material prăjit cu un conţinut în sulf total de 7—12% (din care 3% pînă la 5% sulf ca sulfat) **).

---

*) Lucrarea a fost executată în cadrul Institutului de cercetări metalurgice al Ministerului Industriei Grele.

**) Rezultatele au fost obţinute la instalaţiile de la uzinele „1 Mai" Firiza şi „Gh. Gheorghiu-Dej" Baia Mare.

ÎNCERCĂRI EXPERIMENTALE

Din încercările preliminare de prăjire, efectuate asupra concentratelor plumboase din R.P.R. a căror compoziţie chimică este arătată în tabela 1, a rezultat că procesul fluidizării poate avea loc la o temperatură cuprinsă între 650 şi 720°C.

Tabela 1

Denumirea concentratului	Compoziţia chimică %					
	Pb	Cu	Zn	Fe	S	SiO_2
Conc. *A*	80,30	0,99	2,54	0,94	13,88	2,32
Conc. *B*	45,85	7,01	6,62	11,38	23,51	2,44
Conc. *C*	36,85	12,45	4,25	16,46	25,82	2,04

De asemenea, s-a mai constatat că este necesară căptuşirea cuptorului pe toată înălţimea stratului fluidizat, cu cărămizi de magnezită sau cromomagnezită.

Pentru a stabili influenţa pe care o au diferiţi factori asupra procesului prăjirii şi pentru determinarea condiţiilor optime de lucru, s-au făcut o serie de încercări în care s-au variat : temperatura, excesul de aer, debitul de material încărcat etc.

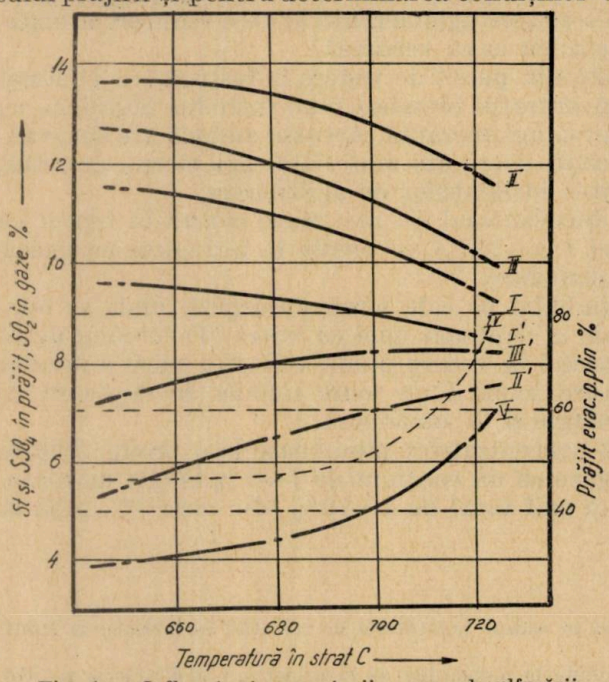


Fig. 1. — Influenţa temperaturii asupra desulfurării materialului.

Condiţiile de lucru şi rezultatele încercărilor sînt arătate în tabela 2 şi concretizate în figurile 1, 2, 3, 4, 5 şi 6.

Din analiza datelor cuprinse în tabela 2 încercările I, II, III şi IV şi curbele reprezentate în figura 1, care arată influenţa temperaturii asupra desfăşurării procesului de prăjire, rezultă următoarele :

1. Conţinutul în sulf total al materialului prăjit colectat în preaplin scade cu ridicarea temperaturii în strat, de la 11,46 la 9,49 % pentru o creştere a temperaturii de la 650 la 720°C (curba I).

Tabela 2

CARACTERISTICI	Unit. măsură	ÎNCERCĂRI EFECTUATE																							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII	XXIV	XXV
Temperatura în strat	°C	650	680	700	720	700	700	700	720	720	720	720	700	700	680	680	680	680	720	720	680	680	680	700	700	700
Productivitatea	t/m². 24 h	8,56	8,56	8,56	8,56	10,3	10,3	10,3	10,4	10,4	10,4	10,4	15,5	6,4	8,56	10,4	10,8	11,6	8,9	8,9	11	11	11	20,5	18,8	15,5
Conținut S în material	%	23,51	23,51	23,51	23,51	23,51	23,51	23,51	23,51	23,51	23,51	23,51	23,51	23,51	25,82	25,82	25,82	25,82	25,82	25,82	25,82	25,82	25,82	13,88	16,1	18,3
Debit aer suflat	m³/h	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	83,00	77,00	76,00	81,00	88,00	95,00	112,00	76,00	73,00	90,00	93,00	99,00	87,00	87,00	92,00	92,00	92,00	100,00	107,00	107,00
Exces de aer	%	50,00	50,00	50,00	50,00	9,00	17,00	27,00	−6,00	0	9,00	17,00	6,00	71,00	10,00	10,00	10,00	10,00	25,00	25,00	8,00	8,00	8,00	15,00	19,00	30,00
Viteza aerului în cuptor	m/sec	0,60	0,61	0,62	0,63	0,50	0,54	0,59	0,54	0,58	0,63	0,68	0,69	0,49	0,48	0,63	0,41	0,67	0,58	0,60	0,55	0,55	0,55	0,58	0,64	0,65
Prăjit colectat în preaplin	%	46	48	51	71	48	46	44	40	40	40	40	74	41	55	51	38	39	53	54	46	47	49	62	63	63
Prăjit colectat în ciclon	%	54	52	49	29	52	54	56	60	60	60	60	29	59	45	49	62	61	47	46	54	53	51	38	37	37
Conținut S S_t	%	11,46	10,81	10,60	9,49	9,11	9,83	10,10	8,09	7,67	7,13	7,36	7,67	9,54	7,92	7,15	7,21	7,59	9,28	7,11	7,88	8,51	8,93	7,05	9,70	10,18
Prăjit în preaplin $S_{SO_4^{--}}$	%	9,56	9,17	9,40	8,58	8,32	8,93	9,67	6,83	6,24	7,10	7,34	5,34	8,97	7,20	6,61	6,64	6,84	6,92	6,75	6,51	6,81	7,66	6,62	6,45	6,53
Conținut S S_t	%	13,61	13,06	13,01	11,97	10,34	11,23	12,06	9,92	9,17	6,66	8,98	12,13	12,21	9,65	9,93	9,56	9,67	9,45	8,59	10,33	10,92	10,97	9,02	9,80	10,68
Prăjit în ciclon $S_{SO_4^{--}}$	%	5,50	6,43	6,98	7,47	5,90	6,35	6,58	5,17	5,70	5,83	6,57	4,21	7,40	6,51	5,22	5,06	5,37	5,57	6,35	5,68	5,95	6,56	2,73	2,90	3,02
Concentrația în SO_2 a gazelor	%	4	4,5	5	6,5	7,5	6	5	8	8,5	7,5	7	7	4,5	7	6	7	7,5	8	8,5	7,5	7,5	7,5	3	6,5	6,0
Înălțimea stratului	mm	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	1100	650	650	650	650	650	650
Proveniența concentratului		B	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	B	B	C	C	C	C	C	C	C	C	C	A	A	A
Adaosuri în șarja de prăjire	%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	cuarț 0	cuarț 3	cuarț 5	pirită 0	pirită 10	pirită 20

De asemenea, conținutul în sulf ca sulfat al materialului prăjit colectat în preaplin, scade pentru aceeași creștere a temperaturii, însă în mai mică măsură decît sulful total, și anume de la 9,56 la 8,58% (curba I').

2. Conținutul în sulf total al materialului prăjit colectat în ciclon scade cu mărirea temperaturii în strat de la 13,6% la 11,97% pentru aceeași creștere a temperaturii arătată (curba II), în timp ce conținutul în sulf ca sulfat al aceluiași material prăjit crește cu ridicarea temperaturii de la 5,50 la 7,47% (curba II').

Creșterea conținutului în sulf ca sulfat al materialului prăjit *ciclon* se datorește sulfatizării materialului antrenat cu gazele sulfuroase (din ce în ce mai concentrate în SO_2).

3. La creșterea temperaturii în strat de la 650 la 720°C, cantitatea de material prăjit colectat în preaplin se mărește de la 46 la 71% din întreaga cantitate de material prăjit (prăjit *preaplin* + prăjit *ciclon*) curba IV, datorită lipirii particulelor de concentrat, provocată de formarea feriților și silicaților de plumb cu punct de fuziune coborît.

După aspectul curbei, acest fenomen de lipire a particulelor apare în mod vizibil la temperaturi imediat superioare de 700°C, devenind o piedică în desfășurarea procesului la temperaturi superioare lui 720°C cînd materialul se aglomerează, fluidizarea oprindu-se.

4. Conținutul în sulf total (media ponderată) a materialului prăjit luat în totalitatea sa (prăjit *preaplin* + prăjit *ciclon*) scade cu ridicarea temperaturii de la 12,60 la 10,15% (curba III) în timp ce sulful ca sulfat (media ponderată) crește de la 7,30 la 8,20% pentru același interval de temperatură (curba III').

5. Concentrația în SO_2 a gazelor de prăjire crește de la 4 la 6,5% pentru o creștere a temperaturii în strat de la 650 la 720°C (curba V), datorită unei mai avansate desulfurări a materialului.

În concluzie, ridicarea temperaturii de prăjire a materialului în strat favorizează desulfurarea mai avansată a materialului prăjit, mărește concentrația în SO_2 a gazelor de prăjire, ridică conținutul în sulf ca sulfat a materialului prăjit (în special a celui colectat în ciclon) și mărește cantitatea de material prăjit evacuată prin preaplin.

Într-o altă serie de încercări, s-a urmărit influența excesului de aer, folosit la prăjire, asupra desulfurării materialului (tabela 2 încercările V, VI și VII și figura 2).

Din analiza datelor cuprinse în tabela 2 și curbele diagramei din figura 2, rezultă următoarele :

1. Conținutul în sulf total al materialului prăjit *preaplin* crește de la 9,11 la 10,10% (curba I) iar sulful ca sulfat crește de la 8,32 la 9,67% pentru o creștere a excesului de aer folosit la prăjire de la 9 la 27% (curba I').

2. Pentru aceeași mărire a excesului de aer, folosit la prăjire, conținutul în sulf total al materialului prăjit *ciclon* crește de la 10,34 la12,06% (curba II), iar sulful ca sulfat crește de la 5,90 la 6,58% (curba II').

3. Ca o consecință a celor arătate mai sus, la aceeași mărire a excesului de aer la prăjire, conținutul în sulf total (media ponderată) a mate-

rialului prăjit luat în totalitatea sa creşte de la 9,70 la 11,10% (curba III), iar sulful ca sulfat (media ponderată) creşte de la 7,0 la 7,9% (curba III').

4. În aceleaşi condiţii de mărire a excesului de aer folosit la prăjire, concentraţia în SO_2 a gazelor scade de la 7,5 la 5,0% (curba IV).

În concluzie, mărirea excesului de aer la prăjire, influenţează defavorabil desulfurarea materialului uşurînd formarea sulfaţilor.

Pentru a urmări modul de comportare a materialului la excese mici şi chiar la insuficienţe de aer, s-a făcut o altă serie de încercări pe un concentrat diferit în condiţii de productivitate asemănătoare (tabela 2, încercările VIII, IX, X şi XI şi figura 3).

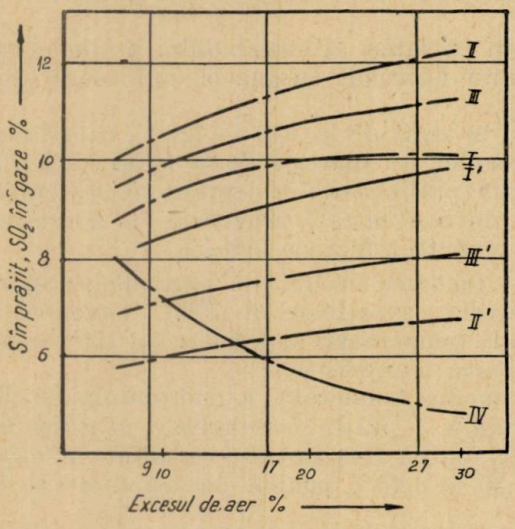


Fig. 2. — Influenţa excesului de aer, folosit la prăjire, asupra desulfurării materialului.

Din analiza rezultatelor obţinute în această serie de încercări, rezultă următoarele :

1. La o mărire a excesului de aer folosit la prăjire de la —6*) la 17%, conţinutul în sulf total al materialului prăjit *preaplin* scade uşor de la 8,09 la 7,13% (minim în jurul excesului de aer de 9%) ca după aceea să crească uşor la 7,36% (curba I), în timp ce sulful ca sulfat creşte uşor dar continuu de la 6,83 la 7,34% (curba I').

2. La aceeaşi mărire a excesului de aer la prăjire, conţinutul în sulf total al materialului prăjit *ciclon* scade de la 9,92 la 6,60% (minim în jurul excesului de aer de 9%), ca după aceea să crească repede la 8,98% (curba II), în timp ce sulful ca sulfat din acelaşi material prăjit creşte continuu de la 5,17 la 6,57% (curba II').

3. Conţinutul în sulf total şi sulf ca sulfat (medie ponderată) urmează, ca alură, curbele prăjitului *preaplin* şi prăjitului *ciclon*.

Astfel conţinutul în sulf total (medie ponderată) scade de la 9,2 la 6,8% (minim în jurul lui 9% exces de aer) şi creşte din nou la 8,30% (curba III), în timp ce sulful ca sulfat (medie ponderată) creşte continuu de la 5,8 la 6,8% (curba III').

Alura curbelor, care arată variaţia conţinutului în sulf total al materialului prăjit se explică astfel :

În domeniul insuficienţelor de aer o mare parte din sulful rămas în prăjit se găseşte sub formă de sulfură datorită lipsei de aer pentru oxidare.

În domeniul exceselor de aer (superioare excesului de 10%) conţinutul în sulf total al materialului prăjit creşte din nou datorită pe de o

*) Cifrele notate cu semnul minus (—) arată insuficienţă de aer.

parte creşterii conţinutului în sulf ca sulfat a materialului prăjit, iar pe de altă parte antrenării unei cantităţi din ce în ce mai mari de material incomplet desulfurat, consecinţă a măririi vitezei gazelor în cuptor.

Curbele care arată variaţia conţinutului în sulf ca sulfat a materialului prăjit, arată ca şi în cazul diagramei din figura 2 o creştere continuă a conţinutului acestuia o dată cu mărirea excesului de aer.

4. Concentraţia în SO_2 a gazelor creşte de la 8 la 8,5% cu mărirea excesului de aer de la 6% pînă la consumul teoretic de aer, cînd atinge un maxim urmînd să scadă după aceea continuu pînă la 7% pentru creşterea excesului de aer de la cel teoretic necesar la 17% (curba IV).

În concluzie, mărirea excesului de aer favorizează formarea sulfaţilor şi coboară conţinutul în SO_2 al gazelor.

La prăjirea materialului cu insuficienţe sau excese mici de aer, se poate obţine un material prăjit cu un conţinut mai ridicat în sulf total şi mai coborît în sulf sulfat, bun pentru a putea fi folosit mai departe la aglomerare.

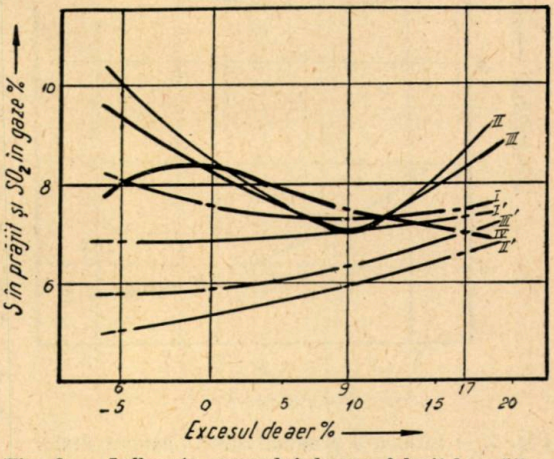


Fig. 3. — Influenţa excesului de aer, folosit la prăjire, asupra desulfurării materialului (pentru excese de aer mai mici de 17%).

Pentru a pune şi mai mult în evidenţă influenţa excesului de aer asupra sulfatizării materialului prăjit s-au făcut două încercări : una cu debit mare de încărcare şi exces mic de aer (tabela 2, încercarea XII) şi alta cu debit mic de încărcare şi exces mare de aer (tabela 2, încercarea XIII).

Din analiza rezultatelor obţinute la prăjire, rezultă că atît sulful total cît şi sulful ca sulfat al materialului prăjit este mai mare în cazul încercării efectuate cu încărcare mică dar cu exces mare de aer, deşi concentraţia în SO_2 a gazelor este mai mare în cazul prăjirii cu debit de încărcare mare şi exces mic de aer.

Pentru a determina influenţa productivităţii cuptorului asupra desulfurării materialului şi în special asupra raportului sulf total faţă de sulf sulfat din prăjit, s-au făcut o serie de încercări de prăjire (tabela 2, încercările XIV, XV, XVI, XVII şi figura 4), în care s-a variat debitul de material încărcat în cuptor.

Din analiza datelor obţinute la prăjire, rezultă următoarele :

1. Conţinutul în sulf total (media ponderată) creşte foarte uşor cu mărirea productivităţii. Astfel la o mărire a productivităţii de la 8,5 $t/m^2 \times 24h$ la 11,6 $t/m^2 \times 24h$ conţinutul în sulf total (medie ponderată) al materialului prăjit creşte de la 8,7 pînă la 8,86%.

2. Conţinutul în sulf sulfat (medie ponderată) scade mai repede cu mărirea productivităţii şi anume de la 6,89 la 5,94% pentru aceeaşi mărire a productivităţii.

În concluzie, mărirea productivităţii cuptorului la excese mici de aer (10%), reduce conţinutul în sulf sulfat al materialului prăjit mărindu-i în acelaşi timp conţinutul său în sulf flamabil (aflat sub formă de sulfură).

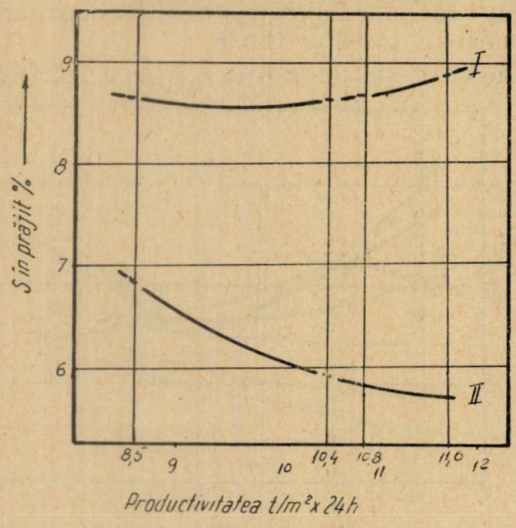


Fig. 4. — Influenţa productivităţii asupra desulfurării materialului.

Pentru a determina influenţa înălţimii stratului fluidizat asupra desulfurării materialului prăjit, s-au efectuat o serie de încercări în care s-a variat înălţimea stratului de la 650 mm la 1 100 mm.

Rezultatele încercărilor sînt arătate în tabela 2 şi încercările XVIII şi XIX şi figura 5.

Din analiza datelor obţinute la prăjire rezultă următoarele :

1. La mărirea înălţimii stratului de la 650 mm la 1 100 mm, sulful total al materialului prăjit *preaplin* scade de la 9,28% la 7,11% (curba I), în timp ce sulful ca sulfat scade foarte puţin de la 6,92% la 6,75% (curba I').

2. La aceeaşi mărire a înălţimii stratului, conţinutul în sulf total al materialului prăjit *ciclon* scade de la 9,45 la 8,59% (curba II) în timp ce conţinutul în sulf ca sulfat creşte de la 5,57 la 6,35% (curba II').

3. Ca rezultat al celor arătate mai sus, conţinutul în sulf total al materialului prăjit (media ponderată) scade cu mărirea înălţimii stratului de la 9,40 la 7,80% în timp ce sulful ca sulfat (media ponderată) creşte de la 6,25 la 6,60% (curba II').

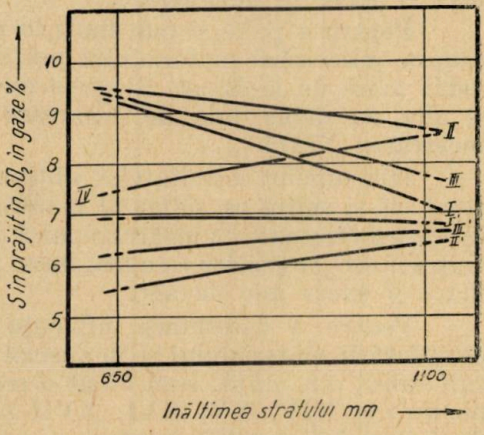


Fig. 5. — Influenţa înălţimii stratului fluidizat asupra desulfurării materialului.

4. Pentru aceeaşi mărire a înălţimii stratului de la 650 mm la 1 100 mm, concentraţia în SO_2 a gazelor creşte de la 7,5 la 8,5%, datorită unei mai bune desulfurări a materialului (curba IV).

În concluzie, mărirea înălțimii stratului de material la prăjire favorizează o desulfurare mai avansată a materialului, o concentrație mai ridicată în SO_2 a gazelor și o sulfatizare mai accentuată a materialului prăjit *ciclon*.

Avînd în vedere că în instalațiile industriale se va lucra cu un strat înalt de material (circa 1 000 mm) rezultatele obținute pe această instalație vor fi foarte apropiate, în ceea ce privește conținutul în sulf al materialului prăjit și concentrația în SO_2 a gazelor, de cele obținute în instalația pilot la prăjire cu strat înalt (1 100 mm).

Din analiza sumară a rezultatelor obținute la prăjirea concentratelor plumboase în strat fluidizat, rezultă că indicii tehnico-economici realizați sînt superiori celor obținuți pe instalațiile de prăjire existente.

O problemă foarte dificilă, dacă nu chiar imposibil de rezolvat, s-a arătat a fi obținerea unui material prăjit cu un conținut în sulf total mai mic de 6%.

Greutatea obținerii unui prăjit cu un conținut foarte coborît în sulf (sub 6%) se datorește formării sulfatului de plumb, compus foarte stabil, care o dată format nu se mai descompune decît la temperaturi superioare aglomerării lui.

Pentru a reduce conținutul în sulf ca sulfat al materialului prăjit se punea problema fie a împiedica formarea lui la prăjire, operație imposibil de realizat avînd în vedere prezența materialului în contact intim cu gazele sulfuroase și cu oxigenul din aer, fie o dată format să se acționeze, într-un fel, asupra lui pentru a-l descompune.

Cuarțul era singurul material care putea fi introdus o dată cu concentratul plumbos la prăjire, fără a dăuna operațiilor ulterioare (aglomerare și topire) și care totodată să favorizeze descompunerea sulfatului de plumb.

Silicea din cuarț descompune sulfatul de plumb la temperatura de 720°C după reacția

$$2PbSO_4 + SiO_2 = 2PbO.SiO_2 + 2SO_2 + O_2$$

Încercările de prăjire efectuate pe concentrat plumbos în amestec cu cuarț, nu au dat rezultate la temperaturi superioare lui 680°C, deoarece materialul se aglomera.

La temperatura de 680°C, cuarțul nu a avut nici un efect asupra descompunerii sulfatului de plumb.

Rezultatele obținute la prăjirea concentratului plumbos (tip *C*) în amestec cu cuarț la 680°C, sînt arătate în tabela 2, încercările XX, XXI și XXII și figura 6.

Din analiza datelor obținute la prăjire, rezultă că sulful ca sulfat, atît la materialul prăjit colectat în ciclon, cît și la cel colectat în preaplin, crește cu mărirea conținutului de cuarț în șarja de prăjire.

Creșterea sulfului ca sulfat atrage după sine creșterea sulfului total al materialului prăjit rezultat.

În concluzie, adaosul de cuarț în șarja de prăjire a concentratelor plumboase la temperaturi superioare lui 680°C, provoacă aglomerarea materialului în strat, deci oprirea procesului fluidizării, iar la tempera-

tura de 680°C sau la temperaturi inferioare lui 680°C, cuarţul nu are influenţă favorabilă asupra descompunerii sulfaţilor de plumb.

Creşterea conţinutului în sulf ca sulfat a materialului prăjit la mărirea adaosului de cuarţ, în încercările efectuate, se explică prin mărirea excesului de aer la prăjire, la acelaşi debit de aer concentratul plumbos fiind din ce în ce mai mult înlocuit cu un material care nu consumă aer (cuarţul).

În afara încercărilor de prăjire efectuate pe concentrate plumboase de tipul *B* şi *C*, despre care s-a vorbit mai sus, s-au efectuat o serie de încercări de prăjire pe concentrat plumbos tip *A* cu conţinut foarte ridicat în plumb (80,30% şi foarte coborît în sulf 13,88%).

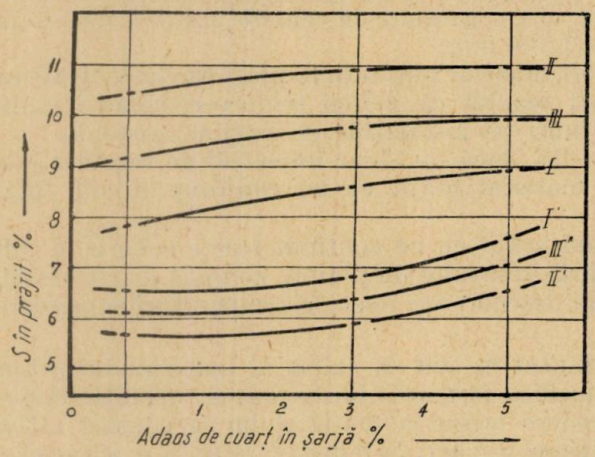


Fig. 6. — Influenţa adaosului de cuarţ în şarja de prăjire, asupra desulfurării materialului.

Încercările s-au efectuat fără adaos de pirită (tabela 2, încercarea XXIII) şi cu adaos de pirită, (tabela 2, încercările XXIV şi XXV).

Din încercările efectuate pe concentratul plumbos simplu, fără adaos de pirită, rezultă următoarele :

1. Prăjirea poate avea loc, fără preîncălzirea aerului la debite mari de încărcare ale cuptorului (20 t/m² × 24h).

2. Gradul de desulfurare al materialului este de circa 48%.

3. Conţinutul în sulf total al materialului prăjit este de 7,79%, iar sulf ca sulfat de 5,14%.

4. Concentraţia în SO_2 a gazelor este foarte coborîtă — 3%.

În concluzie, prăjirea concentratelor plumboase bogate de tipul *A*, poate avea loc obţinîndu-se un material bine prăjit, însă gazele sulfuroase sînt inutilizabile din cauza slabei lor concentraţii în SO_2.

Încercările de prăjire efectuate pe concentratul plumbos tip *A*, cu amestec de pirită, s-au făcut pentru a se stabili la ce conţinut de pirită în amestecul de prăjire, concentraţia în SO_2 a gazelor este suficient de mare pentru a putea fi folosite la fabricarea acidului sulfuric şi pentru a se determina influenţa pe care o exercită adaosul de pirită la prăjire asupra desulfurării materialului.

Din încercările efectuate rezultă că adaosul de pirită în şarja de prăjire a concentratelor plumboase măreşte concentraţia în SO_2 a gazelor şi conţinutul în sulf al materialului prăjit.

De asemenea, s-a mai stabilit că pentru a obţine gaze cu o concentraţie suficient de mare în SO_2 (5—6%) pentru a putea fi folosite la fabricarea acidului sulfuric, este necesar a se supune prăjirii un concentrat plumbos cu cel puţin 16—17% sulf.

CONCLUZII GENERALE ASUPRA PRĂJIRII ÎN STRAT FLUIDIZAT A CONCENTRATELOR PLUMBOASE DIN R. P. R.

Din analiza rezultatelor obținute la prăjirea concentratelor plumboase, în diferite condiții de lucru, rezultă următoarele :

1. Prăjirea în strat fluidizat se poate efectua la temperaturi cuprinse între 650—720°C cu concentrate sau amestecuri de concentrate plumboase cu o compoziție apropiată de a celor de tip *B* sau *C* și pînă la maximum 700°C pentru concentrate mai bogate în plumb cu o compoziție apropiată de a celor de tipul *A*.

2. La prăjirea concentratelor plumboase de tipul *B* și *C* se pot obține gaze cu o concentrație în SO_2 de 5—8,5%.

3. La prăjirea concentratelor bogate în Pb de tipul *A*, nu se pot obține gaze cu un conținut mai ridicat de 3% în SO_2, decît prin amestecul lor cu concentrate plumboase cu mai mult sulf (de tipul *B* sau *C*), sau prin amestec cu pirită, astfel încît amestecul supus prăjirii să aibă cel puțin 16% sulf.

4. Pentru obținerea unui material prăjit mai bine desulfurat, bun pentru a fi folosit la aglomerare, trebuie să se lucreze la prăjire cu un debit mare de încărcare (10 t/m² × 24 h) și cu un exces mic de aer (5—10%).

În condiții optime de lucru :

— productivitate	10 t/m² × 24 h
— temperatura în strat	700°C
— exces de aer la prăjire	5—10%

se poate obține un material prăjit cu un conținut în sulf total de 7—8% din care circa 5% sulf sub formă de sulfat, și gaze cu o concentrație în SO_2 de 6—8%.

Avantajele prăjirii în strat fluidizat a concentratelor plumboase față de prăjirea pe cuptoare monoetajate tip Tellerofen, sînt următoarele :

1. Productivitatea ridicată a cuptorului (10 t/m² × 24 h); ceea ce înseamnă că un cuptor polietajat cu un diametru de 4 m, transformat în cuptor care să funcționeze pe principiul prăjirii în strat fluidizat, poate prăji o cantitate de circa 125 t/24 h, cît 9 cuptoare monoetajate tip Tellerofen.

2. Obținerea unui material prăjit cu calități asemănătoare prăjitului obținut pe cuptoare mecanice poli- sau monoetajate.

3. Obținerea unor gaze de prăjire cu conținut ridicat în SO_2 (5—8%) care pot fi folosite la fabricarea acidului sulfuric ceea ce înseamnă o recuperare a circa 6 500 t acid sulfuric 100% anual *), care în prezent se pierd cu gazele de prăjire.

4. Reducerea prețului de cost al fabricației prin reducerea personalului de deservire, procesul pretîndu-se bine la automatizare.

5. Prăjirea în strat fluidizat a concentratelor plumboase deschide perspective deosebite hidrometalurgiei plumbului; prin acest procedeu

*) Calculul a fost făcut pentru o producție anuală de circa 13 000 t plumb brut.

putîndu-se obţine o sulfatizare aproape integrală a plumbului, operaţie care în încercările efectuate pînă în prezent, pe diferite instalaţii de prăjire, nu a dat rezultate.

Primită la redacţie la data de 2 decembrie 1959.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЖИГА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ СВИНЦОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ РНР

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе даются данные о ряде опытов по обжигу в кипящем слое свинцовых концентратов с различным составом: Pb (36,85—80,30%), Cu (0,99—12,45%), Fe (0,94—16,46%), S (13,88—25,82%) и т.д.

Из полученных результатов следует, что можно получить обожженные материалы с содержанием до 7—8% серы, из которой около 5% в виде сульфатов и газов с 5—8% — SO_2, которые могут служить для производства серной кислоты.

Условия, необходимые для получения хорошо обожженного материала и газов с высоким содержанием SO_2 (более 5%) таковы:

— Производительность: около 10 т/м² в сутки
— Температура материала в слое 700° С
— Избыток воздуха при обжиге: 5—10%
— Исходное содержание серы в концентрате > 17%.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1.—Влияние температуры на десульфурацию материала.
Рис. 2. — Влияние избытка воздуха при обжиге на десульфурацию материала.
Рис. 3. — Влияние избытка воздуха при обжиге на десульфурацию материала (для избытка воздуха менее 17%).
Рис. 4. — Влияние производительности на десульфурацию материала.
Рис. 5. — Влияние высоты кипящего слоя на десульфурацию материала.
Рис. 6. — Влияние добавок кварца в шихту обжига на десульфурацию материала.

ÉTUDES CONCERNANT LE GRILLAGE EN LIT FLUIDISÉ DES CONCENTRÉS DE PLOMB DANS LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent une série d'essais de grillage en lit fluidisé des concentrés de plomb, ayant un contenu variable, comme suit: Pb (36,85 ÷ 80,30%), Cu (0,99 ÷ 12,45%), Fe (0,94 ÷ 16,46%), S (13,88 ÷ 25,82%), etc.

L'analyse des résultats obtenus indique que l'on peut obtenir un matériel grillé contenant de 7 à 8% de soufre, dont environ 5% sous forme de sulfate, et des gaz concentrés en SO_2 ($5 \div 8\%$), susceptibles d'être utilisés à la fabrication de l'acide sulfurique.

Les conditions qu'on doit remplir afin d'obtenir un matériel grillé exempt de soufre, et des gaz à teneur élevée de SO_2 (plus de 5%) sont les suivantes :

— Production en 24 heures : environ 10 t/m^2 ;
— Température du lit : 700°C ;
— Excès d'air nécessaire au grillage : $5 \div 10\%$;
— Teneur initiale en soufre du concentré : 17%.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Influence de la température sur la désulfuration du matériel.
Fig. 2. — Influence de l'excès d'air, utilisé au grillage, sur la désulfuration du matériel
Fig. 3. — Influence de l'excès d'air, utilisé au grillage, sur la désulfuration du matériel pour les excès d'air inférieurs à 17%).
Fig. 4. — Influence de la productivité sur la désulfuration du matériel.
Fig. 5. — Influence de la hauteur du lit fluidisé sur la désulfuration du matériel.
Fig. 6. — Influence du quartz ajouté dans la charge de grillage sur la désulfuration du matériel.

BIBLIOGRAFIE

1. F. OLARU, *Studiul prăjirii în strat fluidizat a concentratelor piritoase.* Culegere de cercetări de metalurgie, Min. Ind. Grele, *1*, 75—83 (1958).
2. — *Studiul prăjirii în strat fluidizat a concentratelor zincoase.* Culegere de cercetări de metalurgie, Min. Ind. Grele, *1*, 83—93 (1958).
3. — *Contribuţii la îmbunătăţirea procesului actual de obţinere pe cale pirometalurgică a zincului.* Metalurgia şi construcţia de maşini, *6* (1959).

ASUPRA OBȚINERII ELECTROLITICE, PE CATOD DE MERCUR, A UNEI PULBERI DE FIER PENTRU APLICAȚII MAGNETICE

DE

GEORGETA DAN și OLGUȚA IVANCIU

Importanța metalurgiei pulberilor în aplicații de domeniul materialelor magnetice se bazează în primul rînd pe faptul că ea permite un control riguros asupra compoziției, fiind posibilă obținerea unor produse practic lipsite de impurități. În afară de aceasta, prin diverse metode, se poate realiza o varietate largă de forme și dimensiuni ale particulelor.

În ultimul timp, materialele magnetice au făcut un pas înainte prin orientarea structurii în direcția fluxului magnetic. Dacă se pot obține particule de fier alungite, cu dimensiunea minimă de ordinul de mărime al unui domeniu magnetic și de lungime de cel mult cinci ori mai mare și dacă astfel de pulberi pot fi orientate și presate așa încît densitatea să fie aproximativ jumătate din aceea a metalului compact, considerații teoretice arată că magneții din această micropulbere pot avea o forță coercitivă de 3 000—5 000 oersted și o remanență de 5 000—12 000 gauss [6].

Pulberea de puritate minimă 99,9% fier, este necesar să se găsească în stare de dispersie coloidală, dispersia medie fiind de 0,1 μ iar dimensiunea cea mai mică de 0,01 μ [2].

În plus, acești magneți sînt ușori și mai ieftini decît magneții aliați, economia importantă rezultînd din eliminarea cobaltului, metal deficitar și scump.

Metoda de lucru

Metoda electrolitică constituie un procedeu indicat atunci cînd se pune problema obținerii unor pulberi de puritate înaltă. Procedeul este mai economic decît altele similare care asigură puritatea avansată — ca

de exemplu procedeul carbonil — şi în plus permite folosirea ca materie primă a unor deşeuri fieroase, cum ar fi fier vechi, strunjitură, arsură de la laminare, soluţii saturate de la decapare etc.

Depunerea pulberii se poate face în două feluri diferite : precipitarea directă a pulberilor la catod sau depunerea unui produs fragil care poate fi ulterior măcinat pînă devine pulbere.

Alegerea unei metode sau a alteia depinde de caracteristicile pe care trebuie să le aibă pulberea obţinută. Metalele din grupa fierului au polarizaţie chimică ridicată şi pot fi depuse în condiţii mai uşoare ca depozite fragile, uşor de măcinat, pentru a ajunge la pulbere. Se poate obţine însă şi direct pulbere, variind în limite strînse factori ca : densitatea de curent, temperatura, aciditatea şi concentraţia ionilor în soluţie. Pulberea depusă trebuie să fie scoasă de pe catod la intervale, pentru a evita scăderea densităţii de curent prin mărirea suprafeţei catodice, ceea ce ar conduce la obţinerea de grăunţi mai mari.

Metodele indirecte oferă însă şi ele unele avantaje. Depozitul catodic poate fi lăsat să crească în strat destul de mare, fără ca fragilitatea şi deci posibilitatea de măcinare să scadă. De asemenea, poate fi obţinută o varietate mare de calităţi de pulbere, variind şi combinînd procesele de măcinare şi reducere. Forma grăunţilor poate fi controlată îndeaproape pentru a satisface diverse cerinţe.

Din literatura cercetată a reieşit că se studiază în ultima vreme din ce în ce mai mult, în vederea obţinerii pulberii de fier pentru scopuri magnetice, o electroliză specială folosind drept catod o masă de mercur.

Nu se dau însă decît indicaţii vagi asupra aparaturii şi electroliţilor folosiţi. Majoritatea lucrărilor care menţionează această metodă, o fac în scopuri de reclamă [8] sau o menţionează în trecerile în revistă ale metodelor electrolitice de obţinere a pulberilor metalice. În aceste lucrări se dau doar unele indicaţii asupra calităţii pulberii obţinute.

Este posibilă depunerea fierului pe catod de mercur deoarece fierul are o solubilitate foarte scăzută în mercur, 0,00002 moli/l [5], dar se dispersează în mercurul catodic. Această metodă permite obţinerea unei pulberi de fier de mare puritate, în grăunţi cu dimensiuni medii de 0,05 μ.

Influenţa diferiţilor factori ai electrolizei asupra depunerii

Primul factor de care trebuie să se ţină seamă este natura electrolitului. Soluţiile de cloruri sînt mai corosive decît cele de sulfaţi. Soluţiile de sulfaţi deşi mai puţin corosive, au însă o conductibilitate mai scăzută şi la temperaturi joase pot cauza pasivitatea anozilor. Urme de sulfuri se pot include în depozit şi din această cauză în pulberea metalică rezultată se va găsi totdeauna o cantitate de sulf care o impurifică. Aceste sulfuri depuse o dată cu metalul sînt foarte greu de îndepărtat prin spălare. Clorurile sînt preferate cînd se pune condiţia unei purităţi mari a pulberii obţinute.

La obţinerea indirectă a pulberii interesează în primul rînd fragilitatea depozitului. Această fragilitate rezultă din diferite motive : în cazul

folosirii soluțiilor pure, mai acide (pH < 4) fragilitatea depozitului este datorită hidrogenului adsorbit. Un astfel de depozit dă prin măcinare o pulbere ale cărei particule au forma aciculară. Cînd se folosesc soluții slab acide și aproape neutre, duritatea depozitului este determinată de particule submicroscopice, coloidale, de hidroxid feros incluse în depozit, care perturbă procesul de cristalizare.

În vederea depunerilor directe de pulbere, s-a arătat la început că factorii care determină caracterul pulverulent al depozitelor sînt : concentrația soluției, gradul de aciditate (pH), temperatura, starea de agitație a soluției și densitatea catodică de curent. Între acești factori există o interdependență și nu poate fi modificat unul fără a se lua în considerație schimbarea produsă prin aceasta asupra celorlalți și ca urmare, modul în care noua corelație influențează depunerea.

Gradul de aciditate influențează puternic structura depozitului și posibilitatea de măcinare. În cazul soluțiilor acide (pH < 4) randamentul de curent este scăzut și depozitul este mai compact și mai greu de măcinat. La valori mai ridicate de pH depunerea începe să includă particule mici de hidroxid care provoacă o structură mai neregulată a depozitului. Acest fenomen poate fi extins pînă la obținerea unui depozit pulverulent.

În cazul depunerii fierului, polarizarea scăzînd cu creșterea temperaturii, la temperaturi mai ridicate, fragilitatea depozitului este micșorată. Temperatura influențează puternic conductibilitatea electrolitului.

Agitarea electrolitului egalizează în tot spațiul concentrația, pH-ul și temperatura favorizînd depozite compacte.

Densitatea de curent are influențe precise asupra naturii depozitului și anume : o densitate mare de curent, conduce la depunerea unei pulberi fine, pe cînd o densitate mai scăzută favorizează formarea depozitelor compacte.

Explicația acestui fenomen este simplă : la o densitate mare de curent, polarizarea este foarte puternică și stratul de electrolit din imediata apropiere a catodului se însărăcește repede în ioni de fier (deci pentru obținerea depozitelor pulverulente se folosesc electroliți cu concentrații mici în metalul ce urmează să fie depus). Urmează difuzia ionilor din restul spațiului electrolitic spre catod. În funcție de viteza cu care acești ioni pot ajunge la catod variază dimensiunile pulberii depuse : cu cît viteza este mai mică pulberea va fi mai fină [3].

Încercări preliminare

Primele încercări în vederea obținerii unei pulberi electrolitice au fost făcute folosind o metodă indicată de O. Kudra și E. Ghitman [4].

Electrolitul folosit la obținerea acestei pulberi a avut următoarea compoziție : 25 g/l $FeCl_2$, 100 g/l NH_4Cl, 10 g/l acid citric.

Clorura feroasă a fost preparată în laborator dizolvînd strunjitură de fier (oțel moale ordinar) în acid clorhidric, în proporții stoechiometrice.

Temperatura în baia de electroliză a fost menţinută la 20°C, densitatea de curent la 15 A/dm² şi tensiunea la 6 V. Riguros a fost controlată aciditatea electrolitului la o valoare de pH = 6,5.

Electrozii folosiţi au fost confecţionaţi din oţel ordinar. Electrozii au fost bine decapaţi cu o soluţie de 1 : 10 acid clorhidric. Electroliza a durat 4 ore. Depozitul obţinut în aceste condiţii s-a desprins relativ uşor de pe catod, rupîndu-se în bucăţi din cauza fragilităţii.

Microstructura unei bucăţi de fier depus, pune în evidenţă structura cristalină a depozitului. Cristalele sînt orientate perpendicular pe suprafaţa de depunere. Se observă limpede o serie de linii paralele între ele şi în acelaşi timp paralele cu suprafaţa catodului; se poate presupune că, din cauza acidităţii scăzute a soluţiei cu care s-a lucrat (pH = 6,5), acestea sînt straturi foarte subţiri de hidroxid, care s-au format şi au întrerupt dezvoltarea continuă a cristalelor. Figura 1 reprezintă microfotografia marginii unui depozit; se remarcă dispoziţia în evantai a cristalelor. Depozitul catodic a fost măcinat şi pulberea obţinută a fost sortată pe site. A fost reţinută trecerea pe sita de 0,06 mm, aceasta fiind cea mai mică dimensiune care se putea sorta prin cernere. Pulberea obţinută astfel a fost redusă la 780°C, în hidrogen uscat şi purificat [1]. În timpul reducerii a avut loc o uşoară aglomerare a pulberii după cum se poate observa în figura 2.

Analiza spectrografică a arătat că puritatea pulberii este foarte mare (nu au apărut liniile manganului şi nichelului, care impurifică de obicei fierul electrolitic şi nici liniile altor elemente).

Încercări folosind catod de mercur

Încercările de a obţine direct pulbere de fier prin metoda amintită mai sus, s-au făcut într-o instalaţie de laborator cu catod de mercur.

În vasul de electroliză suprafaţa catodului de mercur a fost de un dm². Catodul a fost polarizat prin introducerea în mercur a unei vergele de fier, izolată de electrolit pînă la locul de contact cu masa de mercur, printr-o ţeavă de sticlă. Anodul confecţionat din oţel inoxidabil a avut formă inelară în primele încercări şi de placă circulară perforată, aşezată paralel cu suprafaţa mercurului, în ultimele experienţe. Distanţa între electrozi a fost menţinută permanent 10 mm în încercările cu anod inelar şi 40 mm în experienţele cu anod în formă de placă.

Electrolitul folosit în toate încercările a fost o soluţie de 130 g/l $FeSO_4$ 7 H_2O, 50 g/l NaCl şi 2 g/l H_2SO_4 în apă distilată. Aciditatea soluţiei a fost constantă, pH = 4.

În tabela 1 sînt indicate condiţiile electrolizelor efectuate în celulă cu catod de mercur.

Primele încercări de electroliză au fost făcute la temperatura mediului ambiant, la 20°C. Electroliza nu a început imediat după închiderea circuitului. Pulberea depusă a putut fi observată mai tîrziu, cînd particulele foarte fine de fier de pe suprafaţa catodului s-au aglomerat, formînd

Fig. 1. — Depunere de fier electrolitic. Atac nital. Mărire 200 : 1.

Fig. 2. — Microsecțiuni prin pulbere obținută din depozit fragil măcinat și redus. Neatacat. Mărire 200 : 1.

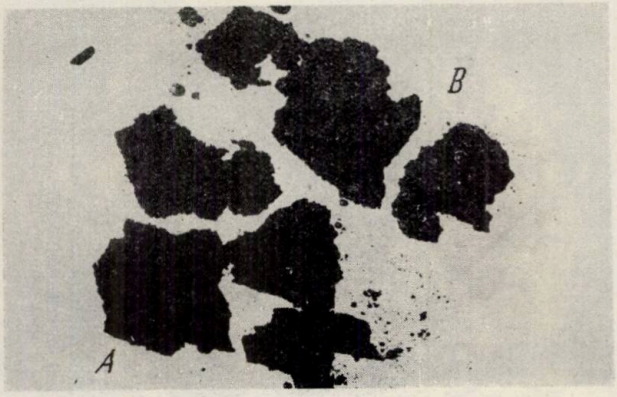


Fig. 3. — Aspectul depozitului catodic. *A* — suprafața exterioară ; *B* — suprafața care a fost în contact cu mercurul. Mărire 1 : 1.

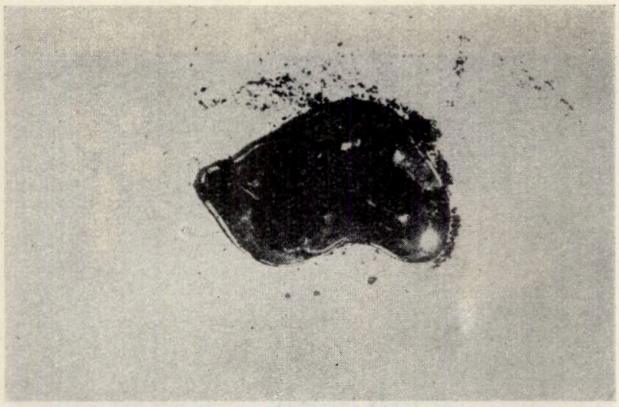


Fig. 4. — Aspectul mercurului catodic păstos. Mărire 1 : 1.

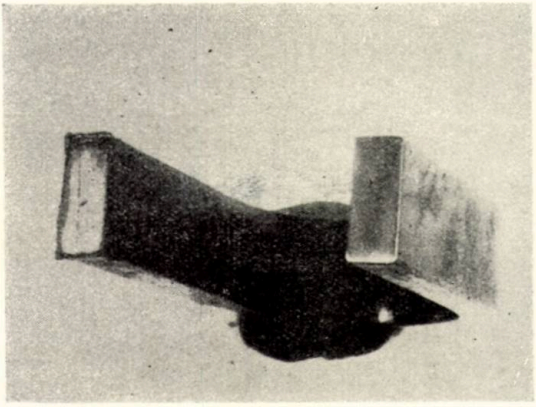


Fig. 5. — Polii unui magnet. Unul din poli a fost încărcat cu pulberea de fier din suspensia în electrolit. Mărire 1 : 1,5.

Fig. 6. — Pulbere obținută prin electroliză cu catod de mercur, după reducere și mojarare. Neatacat. Mărire 150 : 1.

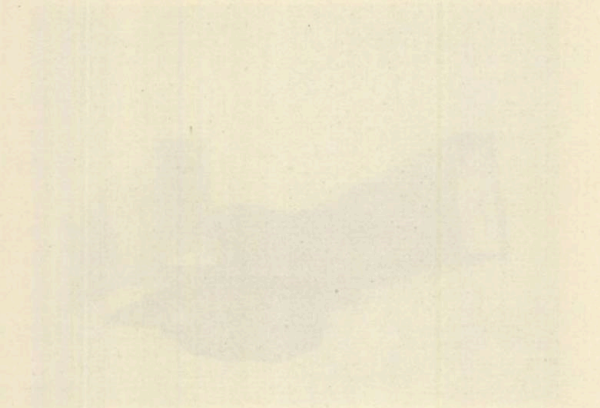


Tabela 1

Condițiile electrolizelor cu catod de mercur

Nr. crt.	Densitatea catodică de curent A/dm²	Tensiune V	Temperatură °C	Durata ore	Observații
1	3,4	2,5	20	1	S-a obținut puțină pulbere
2	3,4	2,25	60	1	Depozit mai bogat. S-a acoperit în întreaga suprafață catodică
3	3,4	2,25	65	2	Idem
4	10	2,25	65	2	Strat de circa 1 mm grosime de pulbere de fier
5	10	3	60—70	2	S-a obținut o dispersie a fierului în mercur, consistența catodului devenind păstoasă
6	10	4,3	60—70	2	S-a obținut depozit catodic fragil (randament aproximativ 343 kg/kwh)

Notă. Încercările 1—4 s-au făcut cu anod inelar și încărcările 5 și 6 cu anod placă perforată.

insulițe de culoare închisă pe mercur. Cantitatea foarte mică de pulbere obținută în această primă încercare a fost culeasă de pe suprafața mercurului prin filtrarea acestuia, după decantarea electrolitului. Depozitul a fost spălat timp de 10 minute cu apă și apoi cu alcool, șters cu hîrtie de filtru și uscat la aer.

Examenul microscopic al aglomerărilor de pulberi a arătat că picăturile de mercur sînt intim lipite de depozitul de fier. Prin oxidarea fierului însă, în urma expunerii la aer, s-a observat o separare accentuată dar nu totală a mercurului aderat.

Porțiunile din depozit care au fost studiate se prezentau ca aglomerări de grăunți de fier foarte fini, de forme dendritice (foarte alungite și ramificate), care se separau între ei extrem de ușor, la cea mai mică apăsare.

Menținînd durata și caracteristicile de curent s-a variat în următoarele experiențe temperatura la 60—70°C. Spre deosebire de electrolizele făcute la temperatura ambiantă, depozitul de fier pulverulent s-a format mult mai repede, suprafața mercurului acoperindu-se cu un strat de pulbere de culoare neagră. Acest strat prezintă o compactitate foarte redusă, determinată numai de întrepătrunderea ramificațiilor dendritelor formate. Stratul de fier a fost separat de mercurul catodic la sfîrșitul electrolizei, prin filtrare și a fost spălat și uscat ca și în încercările anterioare, fără a reuși să se îndepărteze mercurul aderat. Ca și în cazurile precedente s-a observat o separare parțială a mercurului, după o ușoară oxidare a fierului electrolitic.

La o durată de 2 ore în aceleași condiții de temperatură și curent s-a obținut un depozit care nu a diferit prin nimic de cele obținute în experiențele anterioare decît prin cantitatea mai mare a depozitului.

La a patra serie de experiențe s-a variat densitatea de curent la 10 A/dm². În aceste condiții s-a format un depozit bogat, pe întreaga

suprafaţă a băii. Depozitul s-a detaşat de la suprafaţa mercurului fără a mai fi necesară filtrarea, dar mercurul nu s-a desprins complet. Aspectul depozitului catodic poate fi observat în figura 3.

Pentru o repartiţie mai uniformă a densităţii de curent s-a adoptat în următoarele experienţe un anod în formă de placă circulară, perforată, pentru a permite degajarea hidrogenului.

Depozitul s-a obţinut fie fin dispersat în masa catodului, mercurul căpătînd o consistenţă păstoasă, fie sub formă de depozit fragil. Din mercurul păstos o pulbere foarte fină de fier se separă de mercur şi se detaşează la suprafaţă.

Aspectul pastei de mercur poate fi observat în figura 4.

În cursul electrolizelor o pulbere foarte fină formează o suspensie coloidală în electrolit. Degajarea hidrogenului favorizează ridicarea acestei pulberi la suprafaţa băii, de unde ea a putut fi colectată cu ajutorul unui magnet. În figura 5 se pot observa cei doi poli ai unui magnet, dintre care unul încărcat cu pulbere.

Pulberea coloidală prinsă cu ajutorul magnetului are aspect de noroi fin, de culoare închisă.

Prin depozitare la aer, de scurtă durată chiar, din această pulbere se separă mercur, care a fost antrenat de curentul de hidrogen împreună cu suspensia de micropulbere de fier.

Suspensia de pulbere în electrolit este stabilă în timp, nedepunîndu-se, ceea ce constituie o dovadă a fineţii particulelor formate, mai mici în orice caz decît un micron [7].

În toate încercările de electroliză pe catod de mercur efectuate, anodul de formă inelară sau placă găurită a suferit o puternică coroziune locală în puncte.

Cu toate acestea pulberea obţinută în diverse încercări, supusă analizei spectrale, nu a prezentat decît liniile caracteristice fierului.

Separarea pulberii de fier s-a efectuat din depozitul ca şi din pasta catodică prin distilare în vid şi în hidrogen. Deşi s-a lucrat la o temperatură relativ scăzută, 400°C, a rezultat un depozit puternic aglomerat, deci atît forma cît şi dimensiunile obţinute la electroliză au fost modificate. Depozitul redus este piroforic şi atunci cînd nu s-au luat precauţii speciale de protecţie, s-a produs aprinderea pulberii reduse.

Aspectul microscopic al pulberii reduse poate fi observat în figura 6.

Nu este surprinzător faptul că s-a produs aglomerarea pulberii. Era de aşteptat ca forţele superficiale în cazul unei dispersii atît de avansate a pulberii să fie foarte mari şi deci sinterizarea şi eventual modificarea formei micropulberii să fie posibilă chiar la temperaturi mult mai joase decît 400°C.

Procesul de separare al pulberii de fier — pînă la dispersii foarte avansate — este posibil prin electroliză pe catod de mercur; simplicitatea procesului este însă numai aparentă întrucît factorii care pot să controleze forma şi dimensiunile particulelor sînt numeroşi şi complecşi. Influenţa diverşilor factori asupra procesului de germinare şi creştere a particulelor

de fier la suprafața mercurului, poate fi înțeles numai prin noi cercetări în care să se urmărească caracteristicile pulberilor obținute prin măsurarea lor directă sau prin determinarea cantitativă a unor caracteristici magnetice.

CONCLUZII

Din încercările de electroliză efectuate pe catod de mercur în paralel cu electrolize cu catod-placă metalică, în vederea obținerii unei pulberi de puritate, formă și finețe necesare aplicațiilor magnetice, a rezultat :

— Puritatea pulberii în ambele serii de încercări a fost de 99,99% întrucît analiza spectrografică a indicat absența elementelor străine. Posibilități de contaminare au existat fie de la strunjitura din care s-a preparat electrolitul, în electrolizele cu catod placă, fie prin dizolvarea anodului din oțel inoxidabil, în electrolizele pe catod de mercur.

— În ceea ce privește dimensiunile particulelor de pulbere, cele două metode întrebuințate se deosebesc categoric.

Prin măcinarea stratului fragil depus pe catod placă, se obține o pulbere cu particule de ordinul de mărime al celor ce pot fi observate la microscop.

Pe catod de mercur, pe lîngă particule de 1—5 μ obținute sub formă de crustă friabilă, rezultă și particule sub 1 micron în mercur păstos sau ca suspensie coloidală în electrolit.

— Separarea micropulberii din electrolit cu ajutorul unui electromagnet, se poate efectua ușor și asigură în același timp fracționarea unor particule de finețe coloidală.

— Creșterea temperaturii în cursul electrolizei are ca urmare o micșorare a fragilității depozitului în cazul electrolizelor cu catod din placă de metal ; în cursul încercărilor cu catod de mercur a reieșit că ridicarea temperaturii la care se efectuează electroliza, provoacă o mărire a randamentului fără a schimba caracterul pulverulent al depozitului.

— Pentru determinarea formei și mărimii exacte a micropulberii de fier, sînt necesare măsurători cu ajutorul microscopului electronic. În acest fel se pot stabili corelații între parametrii electrolizei și forma și mărimea particulei pe de o parte, și între caracteristicile pulberii și proprietățile magnetice, pe de alta.

Micropulberea obținută este foarte sensibilă la sinterizare, de unde rezultă că s-ar putea obține unele modificări ale formei particulelor prin ușoare încălziri.

Primită la redacție la data de 25 decembrie 1959.

К ВОПРОСУ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ПУТЕМ НА РТУТНОМ КАТОДЕ ЖЕЛЕЗНОГО ПОРОШКА ДЛЯ МАГНИТНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

РЕЗЮМЕ

В статье даются результаты исследований, проведенных с целью получения мельчайшего железного порошка, имеющего подходящую для магнитных применений конфигурацию и размеры.

С этой целью использовалась электролитическая установка, в которой катодом служил слой ртути площадью в 1 дм^2, а анодом кольцо или пластинка с отверстиями, из нержавеющей стали. Электролитом служил раствор 130 г/л $FeSO_4$, $7H_2O$, 50 г/л Na Cl и 2 г/л H_2SO_4 в дистиллированной воде. Плотность тока менялась от 3,4 а/дм^2 до 10 а/дм^2, напряжение на клеммах ванны изменялось от 2,25 в до 4 в, температура ванны от 20 до 70°С, а наибольшая продолжительность процесса электролиза была 2 часа.

Были получены осаждения железного порошка или в виде корки, образовавшейся на поверхности катодной ртути или в виде вязкой пасты, состоящей из дисперсии в ртути мельчайших частиц.

Железный порошок отделялся от ртути путем вакуумной перегонки или в очищенном водороде, при температуре 400°С. Перегонка трудно реализуется и имеет недостатки.

Во время процесса электролиза некоторое количество мельчайшего порошка отделяется от катода при выделении водорода и таким образом остается в виде суспензии в электролите. Эта фракция отделялась магнитным путем. Выделение порошка из электролита при помощи магнита является самым легким способом, обеспечивающим выделение порошка, необходимой тонкости для магнитных материалов.

Спектроскопический анализ полученного порошка установил, что степень чистоты его доходит до 99,99%.

Зерна, осевшие в виде корки на слое ртути, имеют размеры от 1 до 5 микронов, замеренные под микроскопом, а порошок выделенный магнитным способом из электролита имеет размеры меньше 1 микрона.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Осадок электролитического железа. Травление ниталом. × 200.

Рис. 2. — Микроразрезы порошка, полученного из хрупкого размельченного осадка. Без травления. × 200.

Рис. 3. — Общий вид катодного осадка. А — внешняя поверхность; В — поверхность, прилегающая к ртути. Увеличение 1:1.

Рис. 4. — Вид ртутной катодной пасты. Увеличение 1 : 1.

Рис. 5. — Полюсы магнита.На одном из полюсов осадок железного порошка, выделенного из электролита. Увеличение 1 : 1,5.

Рис. 6. — Порошок, полученной путем электролиза с ртутным катодом, после восстановления и измельчения. Без травления. × 150.

SUR L'OBTENTION ÉLECTROLYTIQUE, À L'AIDE D'UNE CATHODE EN MERCURE, D'UNE POUDRE DE FER POUR DES APPLICATIONS MAGNÉTIQUES

RÉSUMÉ

L'article traite des recherches effectuées afin d'obtenir une poudre de fer très fine, de forme et dimensions convenables aux applications magnétiques.

A cet effet on a utilisé une installation d'électrolyse, dont la cathode a été constituée par une couche de mercure, ayant comme surface 1 dm^2, tandis que l'anode était en acier inoxydable, ayant la forme d'un anneau ou d'une plaque perforée. L'électrolyte a été constitué par une solution en eau distillée de 130 g/l $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 50 g/l NaCl et 2 g/l H_2SO_4. On a fait varier la densité du courant entre 3,4 A/dm^2 et 10 A/dm^2, la tension aux bornes de la cuve entre 2,25 V et 4 V., la température du bain entre 20—70°C, la durée maximum de l'électrolyse étant de 2 heures.

On a obtenu des dépôts de poudre de fer soit en forme de croûte sur la surface du mercure cathodique, soit comme une pâte consistante formée par une dispersion de particules très fines dans le mercure.

La poudre de fer a été séparée du mercure par distillation en vide ou en hydrogène purifié, à 400°C. La distillation présente des difficultés et désavantages.

Pendant la durée de l'électrolyse une quantité de poudre très fine est enlevée de la cathode par le dégagement de l'hydrogène et se trouve ainsi en suspension dans l'électrolyte. Cette fraction a été séparée par voie magnétique.

L'emploi d'un aimant constitue le procédé le plus simple pour collecter la poudre de l'électrolyte, et qui assure la séparation de la poudre suivant la finesse demandée pour les matériaux magnétiques.

L'analyse spectroscopique de la poudre obtenue a indiqué une pureté de 99,99% Fe.

Les dimensions des grains déposés sous forme de croûte sur la surface du mercure varient entre 1—5 μ et descendent au-dessous d'un micron pour la poudre séparée par voie magnétique de la suspension formée au cours de l'électrolyse.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Dépôt de fer électrolytique. Attaque au nital, 200×.

Fig. 2. — Microsections à travers la poudre obtenue d'un dépôt fragile, après broyage fin et réduction. 200×.

Fig. 3. — Aspect du dépôt cathodique.

A. Surface extérieure. *B*. Surface qui a été en contact avec le mercure. Grandeur nature.

Fig. 4. — Aspect du mercure cathodique sous forme de pâte. Grandeur nature.

Fig. 5. — Les pôles d'un aimant. L'un des pôles a été chargé avec de la poudre de fer en suspension dans l'électrolyte. 1,5×.

Fig. 6. — Poudre obtenue par électrolyse à cathode de mercure, après réduction et broyage fin. 150×.

BIBLIOGRAFIE

1. G. DAN, O. ŞTEFAN şi A. PROTOPOPESCU, Studii şi cercetări de metalurgie, **I**, *2*, 325—337 (1956).
2. I. N. FRANTEVICI, *Aliaje metaloceramice noi. Metalurgia pulberilor*. Ed. Acad. R.P.R., ISRS, 1956, 184.
3. G. E. GARDAM, Symposium on Powder Metallurgy. The Iron and Steel Institute, Spec. Raport., *38*, 3—7 (1947).
4. О. КУДРА и Е. ГИТМАНН, электролитическое получение металлических порошков. Kiev, 109 (1952).
5. I. LJUNBERG, J. of the Iron and Steel Inst., *189*, 303—307 (1958).
6. G. R. POLGREEN, *Symposium on Powder Metallurgy 1954*. The Iron and Steel Inst., 24—29 (1956).
7. Y. SCHUBERT, B. KOPELMAN, Powder Metallurgy Bulletin, **6**, *3* (apr.), 105—109 (1952).
8. — Material and Method, **32**, *3*, 136—138 (1950).

UNELE DATE NOI CU PRIVIRE LA SINTERIZAREA OXIDULUI DE MAGNEZIU MARIN

DE

SIGNE FRUCHTER

Una din recentele preocupări ale oamenilor de specialitate o constituie extragerea și sinterizarea oxidului de magneziu din apa mării. De această importantă problemă s-au ocupat în ultima vreme cercetătorii din țările care, spre deosebire de U.R.S.S. și Austria, sînt lipsite de importante zăcăminte de magnezită (sînt binecunoscute zăcămintele de la Satka din munții Urali U.R.S.S sau Radenthein, Austria).

Dintre lucrările cercetate, redăm în cele ce urmează cîteva din cele mai interesante.

Astfel în lucrarea *Sinterizarea magneziei de mare puritate* *) se studiază efectul temperaturii de calcinare asupra sinterizării pulberii de magnezie.

Mase ceramice aproape lipsite de porozitate au fost preparate din probe de pulberi calcinate cu 98,5—99,3% MgO, fasonate la presiunea de 1 050 kg/cm² și sinterizate la 1 650° C. Densități volumetrice maxime obținute în aceste condiții au fost 3,28—3,40 g/cm³ față de 3,58 g/cm³, greutatea specifică ideală. Creșterea temperaturii de sinterizare de la 1 650 la 1 870° C nu mai este rațională întrucît ea duce la creșteri minime ale densităților volumetrice.

Autorii mai constată că atunci cînd pulberile folosite sînt sinterizate la temperaturi suficient de mari pentru a transforma magnezia în periclaz, produsul are o porozitate aparentă neglijabilă.

Pulberea de magnezie cu un conținut de 98,5% MgO s-a transformat în periclaz la o temperatură de calcinare ceva mai coborîtă decît pulberea de magnezie cu 99,3% MgO, cum era de așteptat, diferența constituind-o impuritățile care în cazul de față lucrează ca fondant.

Din experiențele făcute, s-a mai tras concluzia că există o temperatură optimă de sinterizare pentru fiecare pulbere în parte. G. K. Layden și M. C. Mc. Quarrie **) se ocupă în cercetările lor de influența cantităților reduse de adaosuri asupra sinterizării oxidului de magneziu.

Pentru aceasta au fost selecționați 14 ioni metalici care s-au adăugat oxidului de magneziu înainte de sinterizare la diferite temperaturi înalte. Magnezia obținută prin calcinare,

---

*) A. G. Allison, E. C. Sesler, J. N. L. Haldy și W. H. Duckworth, Journal of the American Ceramic Society, aprilie, 151—154 (1956).

**) G. K. Layden și M. C. Mc. Quarrie, Journal of the American Ceramic Society, februarie, 89—92 (1959).

fără adaosuri, la 1 000° C timp de 15 minute, prezintă o creştere rapidă a densităţii la o temperatură de ardere de circa 1 200° C.

Majoritatea adaosurilor provoacă o creştere a densităţii la un tratament de ardere adecvat.

Unele adaosuri (Al, Cr, Fe şi Mn) pătrund în reţeaua cristalului de periclaz în cantităţi limitate şi grăbesc sinterizarea. Peste o anumită limită, aluminiul, cromul şi fierul formează spineli care opresc sinterizarea oxidului de magneziu.

Adaosurile tetravalente (Si, Ti, Zr) ajută sinterizarea în orice cantitate ar fi adăugate. Rolul pe care-l îndeplinesc însă nu este încă limpede.

Un efect pozitiv îl au de asemenea Li, probabil datorită formării de soluţii solide în periclaz şi V datorită formării unei faze lichide în care ionii de magneziu sînt foarte mobili.

Un efect nedeterminat asupra sinterizării îl au adaosurile de Ba şi Ca, Ta nu are nici un efect, iar o influenţă inhibitoare o au adaosurile de W.

L. M. Atlas*) studiază efectul unor compuşi ai litiului asupra sinterizării oxidului de magneziu marin.

El arată că adaosurile de 0,25% sau mai mult din anumiţi compuşi ai litiului, în special halogenurile acestuia, uşurează presarea probelor, măresc densitatea periclazului coborîndu-i temperatura de sinterizare.

Eficacitatea sărurilor de litiu folosite drept catalizatori la sinterizarea magneziei depinde de mărimea (sub 0,5 μ) şi de suprafaţa specifică a particulelor.

Folosindu-se o magnezie cu adaos de 0,5% LiCl s-au obţinut la 1 400° C produse cu densităţi pînă la 3,46 g/cm³.

După tratare timp de 2 ore în autoclavă şi presare la 10,5 kg/cm², periclazul obţinut este tot atît de rezistent la hidratare ca şi magnezia topită şi tot atît de inert la acţiunea topiturii de NaOH—FeO ca şi oxidul de magneziu pur ars la 1 800° C.

În timpul arderii, conţinutul în litiu al periclazului scade la 0,01% în greutate prin volatilizare.

În lucrarea *Proprietăţile pulberii de magnezie preparate prin descompunerea hidroxidului de magneziu*, D. T. Livey şi colaboratori**) examinează prin măsurători de densitate şi suprafaţă specifică produsul obţinut la diferite temperaturi atît în aer cît şi în vid. Ei cercetează cu microscopul electronic particulele de magnezie obţinute şi le determină căldura de solubilizare care ambele descresc o dată cu creşterea temperaturii de sinterizare.

Autorii constată că pulberile preparate în vid sînt mai active ca cele preparate în aer, avînd o suprafaţă specifică şi o căldură de solubilizare mai mare la o anumită temperatură.

După cum se vede atît lucrările de faţă cît şi altele similare din acest domeniu deschid noi perspective de cercetare în vasta problemă de viitor a preparării şi sinterizării magneziei marine, pentru o folosire raţională a ei ca material refractar în metalurgie.

*) L. M. Atlas, Journal of the American Ceramic Society, iunie, 196—199 (1957).
**) D. T. Livey, B. M. Wanklyn, M. Hewitt şi P. Murray, Transactions of the British Ceramic Society, *56*, 217—236 (1957).

UNELE DATE ÎN LEGĂTURĂ CU PREPARAREA MINEREURILOR ÎN R.D.G.

În urma delegației primite din partea Academiei R.P.R. și a conducerii Centrului de cercetări metalurgice, între 1 și 30 iunie 1959, semnatarul acestor rînduri a efectuat o călătorie de studii în R.D.G.

Scopul acestei călătorii a fost, pe de o parte, studierea metodelor de lucru folosite în cercetările de laborator privind aplicarea procedeelor moderne de preparare a minereurilor, pe de altă parte, studierea aplicării metodelor moderne în instalațiile de prepararea minereurilor din R.D.G.

Călătoria a cuprins două perioade distincte; în prima, cuprinsă între 1 și 11 iunie, au fost vizitate mai multe instalații de prepararea minereurilor în care se aplică procedee moderne (flotație, metoda cu medii dense, hidrocicloane, jgheaburi elicoidale ș.a.), urmărindu-se în special eficiența metodelor, caracteristicile tehnologice ale principalelor operații, indicii tehnico-economici realizați și gradul de automatizare.

În cea de-a doua perioadă, cuprinsă între 12 și 28 iunie au fost vizitate „Institutul de cercetări pentru prepararea minereurilor "din Freiberg, al Academiei de Științe a R.D.G. și laboratorul de preparare al Academiei de mine din Freiberg, studiindu-se în special modul de organizare a institutului de cercetări cît și metodologia de lucru utilizată în cercetările de laborator.

În prima perioadă a călătoriei au fost vizitate următoarele instalații de preparare:

— Instalația de preparare în suspensii grele „Walter Schneider", a întreprinderii miniere „Otto Brosovski", în cadrul căreia se prelucrează șistul cuprifer de la Mansfeld.

— Instalația pentru încercări de preparare prin flotație de la Sangerhausen, în cadrul căreia se efectuau încercări, în vederea stabilirii fluxului tehnologic optim de preparare prin flotație, cu produsul îmbogățit de la instalația de preparare în suspensii grele a șistului cuprifer de la Mansfeld, precum și cu șist din halda de la Mansfeld.

— Instalația de preparare de la Freiberg, a întreprinderii miniere „Albert Funk", în care se prelucrează un minereu cu conținut de Pb, Zn, Cu, S, As, prin flotația diferențială căruia se obțin concentrate de Pb—Cu, de Zn, de pirită și de As, acesta din urmă obținîndu-se prin tratarea pe jgheaburi elicoidale și mese de concentrare a sterilului final de la flotația diferențială.

— Instalația de preparare prin flotație de la Halsbrucke, a întreprinderii miniere „Albert Funk", în care se prelucrează un minereu cu conținut de Pb.

— Instalația de preparare a întreprinderii pentru exploatarea minereului de Sn de la Altenberg, în care se prelucrează un minereu cu conținut de Sn (~ 0,4%), care mai conține însă și As (~ 0,12%), obținîndu-se prin tratarea pe mese de concentrare, un concentrat de Sn, și prin prelucrarea materialului fin într-o instalație de flotație care funcționează discontinuu, un concentrat de As și un concentrat de Sn.

— Instalația de preparare a întreprinderii miniere de la Ehrenfriedersdorf, în care se prelucrează un minereu cu conținut de Sn, As și WO_3. Utilizînd metodele de concentrare : cu medii dense, zețaj, mese de concentrare, separare magnetică și flotație, această instalație livrează în final concentrate de Sn, de As și de WO_3.

Cu prilejul vizitării acestor instalații s-au făcut o serie de constatări care pot fi concretizate în următoarele observații cu caracter general :

— Întreg personalul tehnic din cadrul uzinelor și al laboratoarelor de cercetări uzinale, în afară de sarcina conducerii în bune condiții a procesului tehnologic, are ca principală preocupare studierea posibilităților de introducere în schemele actuale, a unor metode și utilaje noi de preparare, de productivitate și eficacitate mărită, care să ducă la creșterea capacității de prelucrare și la reducerea prețului de cost. Astfel, la majoritatea instalațiilor se studiază sau este în curs, aplicarea unor metode noi sau îmbunătățite de preparare ca : preconcentrarea minereurilor prin metoda cu suspensii grele, flotarea colectivă totală sau parțială urmată de flotarea diferențială a concentratelor colective, după ce acestea au fost în prealabil remăcinate, utilizarea hidrocicloanelor la operațiile de clasare, îngroșare, precum și ca aparate de concentrare, folosirea meselor de concentrare și a jgheaburilor elicoidale pentru recuperarea unor substanțe utile ce nu au putut fi extrase prin flotație etc.

— S-a făcut remarcată în general, tendința spre raționalizarea procesului de flotație, prin combinarea lui cu alte metode, în special cu metode gravitaționale de preparare.

— O deosebită atenție se acordă automatizării operațiilor de control al procesului tehnologic, ca și reglării automate a diferitelor operații. Astfel, la majoritatea uzinelor s-a remarcat existența cîntarelor cu înregistrare automată, pentru determinarea și reglarea cantităților de material cu care sînt alimentate mașinile, a aparatelor automate de luat probe, a aparatelor de reglare automată a densității tulburelii și a aparatelor pentru înregistrarea continuă și reglarea pH-ului tulburelii. De asemenea, pentru mărirea gradului de automatizare a procesului tehnologic, se studiază — la uzinele cu capacitate mare de prelucrare fiind deja introdusă — automatizarea funcționării circuitelor de sfărîmare-clasare și măcinare-clasare.

— La toate uzinele vizitate s-a constatat existența unor instalații moderne de decantare a sterilelor și purificare a apelor reziduale.

— O atenție deosebită se acordă dotării sectoarelor de cercetare din cadrul întreprinderilor, cu mijloace de cercetare cît mai moderne și cadre suficiente.

În perioada a doua a călătoriei, s-a vizitat mai întîi laboratorul de preparare al Academiei de mine din Freiberg, care este utilat cu toată aparatura necesară atît pentru lucrări cu scop didactic cît și pentru cercetarea științifică.

În continuare, s-a lucrat timp de 14 zile la „Institutul de cercetări pentru preparare" de la Freiberg, al Academiei de Științe din R.D.G. (director, prof. dr. ing. habil. H. Kirchberg).

O atenție deosebită a fost acordată atît modului de organizare și tematicii abordate de acest institut cît și metodologiei de lucru utilizate în cercetările ce se efectuează.

Institutul, ce ocupă un teren de aproximativ 4 ha, cuprinde o aripă principală cu laboratoare, birouri, bibliotecă, amfiteatru și cantină, o altă aripă cu laboratoare pentru încercări de preparare la scară redusă, o hală pentru încercări semiindustriale, ateliere, stație de descăr-

care a vagoanelor de cale ferată, sala cazanelor, garaj, stație de transformare, instalație de limpezire a apelor, clădire pentru depozitarea acizilor și a lichidelor inflamabile și alte clădiri auxiliare.

În cadrul acestui institut se studiază probleme privind prepararea tuturor felurilor de substanțe minerale utile, precum și a unor produse artificiale provenind de la uzinele metalurgice sau de înnobilare.

Institutul cuprinde următoarele patru secții principale de cercetare :

1. Prepararea cărbunilor (cărbune brun și lignit),
2. Prepararea minereurilor,
3. Prepararea potasiului și a sărurilor,
4. Prepararea rocelor și pămînturilor.

Aceste secții își desfășoară activitatea de cercetare în cadrul laboratoarelor de specialitate ale institutului.

Institutul cuprinde de asemenea, o serie de alte secții științifice care joacă un rol important în cadrul activității de cercetare depuse ; astfel există :

— Secția de economie a preparării, care pe baza analizelor și calculelor economice pe care le execută, pune în lumină aspectul economic al soluțiilor propuse în cadrul studiilor efectuate de celelalte secții ale institutului. De asemenea, în cadrul acestei secții sînt efectuate studii cu caracter economic asupra funcționării unor instalații de preparare din R.D.G., în vederea ameliorării indicilor economici ce se obțin la aceste instalații.

— Secția de norme și standarde, care rezolvă o serie de probleme importante în legătură cu activitatea ce se desfășoară în institut sau care se referă, la întocmirea de standarde privind procedeele de preparare, mașini, utilaje, produse, terminologie ș. a.

— Secția de documentare, care se îngrijește de întocmirea întregului material documentar pentru domeniul preparării, în R.D.G.

— Secțiile de : chimie analitică, chimie organică, mineralogie, petrografie și fotografică, a căror activitate se desfășoară în strînsă legătură cu cea a secțiilor de cercetare.

Sarcinile de cercetare ale acestui institut se împart, după scopul lor, în două grupe.

Prima grupă cuprinde cercetări cu caracter fundamental din domeniul preparării, care constituie puncte de plecare pentru viitoarea dezvoltare a tehnicii preparării și care ocupă un loc însemnat în cadrul planului de cercetări al institutului (menționăm între acestea studiile cu privire la desfășurarea procesului de zețaj, concentrării pe mese etc. precum și cercetările fundamentale din domeniul flotației, încercări de reactivi noi etc.).

A doua grupă o constituie cercetările cu caracter practic aplicativ. Temele de cercetare din această grupă sînt incluse în planul de cercetare al institutului, fie la propunerea colaboratorilor științifici ai institutului, fie la cererea directă a întreprinderilor beneficiare, iar rezultatele lor constituie în majoritatea cazurilor contribuții însemnate la rezolvarea unor probleme practice ce interesează economia națională.

Întîlnirile și convorbirile avute cu tehnicienii și oamenii de știință germani, din întreprinderile și institutele vizitate, au dus la o mai bună cunoaștere reciprocă, contribuind la însușirea de către noi a experienței germane în domeniul preparării minereurilor și la întărirea și dezvoltarea relațiilor de colaborare științifică dintre țările noastre.

C. Pandelescu

ȘEDINȚA TRIMESTRIALĂ DE COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE A CENTRULUI DE CERCETĂRI METALURGICE AL ACADEMIEI R.P.R.

La 3 octombrie 1959, a avut loc a doua ședință trimestrială de comunicări științifice organizată de Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. în cadrul căreia au fost prezentate cinci comunicări.

În cadrul primei comunicări, tov. Tr. Dumitrescu a prezentat rezultatele cercetărilor *Asupra cementării cu siliciu a fontelor cu grafit nodular*, — pe baza proprietăților ce le prezintă aceste fonte după cementare — ajungîndu-se la o serie de concluzii interesante cu privire la rezistența la oxidare și coroziune a acestora.

Rezultatele studiilor cu privire la *Influența barbotării fontei lichide cu gaz metan asupra proprietăților de turnare*, prezentate de tov. L. Sofroni, au dus la concluzia că barbotarea gazului metan prin fonta cenușie topită duce la îmbunătățirea calității pieselor turnate din fontă, acest fapt explicîndu-se prin schimbările structurale care au loc în fontă în timpul barbotării.

Tov. B. Rotenstein a comunicat apoi rezultatul cercetărilor cu privire la *Recristalizarea austenitei în unele oțeluri de construcție*, în cadrul cărora s-a studiat fenomenul recristalizării austenitei în oțelul inițial supraîncălzit, obținîndu-se noi date, cu privire la cinetica fenomenului, și rezultate care indică o posibilitate nouă de regenerare a oțelului supraîncălzit.

În cadrul comunicării *Considerații preliminare asupra posibilităților de obținere a materialelor metalo-ceramice de tipul metal-metal oxid*, tov. A. Protopopescu a prezentat o serie de date noi și cercetări personale privind condițiile de obținere și posibilitățile de utilizare a unor materiale metalo-ceramice noi, elaborate din materii prime existente, prin metodele metalurgiei pulberilor.

În cadrul ultimei comunicări intitulată *Betoane refractare cu ciment aluminos de bariu*, tov. Al. Braniski a prezentat cercetările personale care au condus la realizarea, în fază de laborator, a unor betoane refractare de calitate superioară, cu rezistențe la șocuri termice și refractarități foarte ridicate.

Discuțiile purtate pe marginea comunicărilor susținute au arătat importanța acestora și necesitatea ca și la ședințele ce vor urma să fie prezentate noi comunicări ale cercetătorilor noștri, care să reflecte contribuția ce o aduce Centrul de cercetări metalurgice la dezvoltarea industriei metalurgice din țara noastră.

C. Pandelescu

VIZITA CONF. A. M. MIHAILOV

În cursul lunii octombrie 1959, Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. a fost vizitat de conf. A. M. Mihailov, de la catedra de metalurgia fontei a Institutului oțelului „I. V. Stalin", din Moscova.

În timpul șederii în țară, d-sa a vizitat o serie de centre industriale, de învățămînt superior și cercetare. Contactele pe care le-a avut la Hunedoara, Reșița, Timișoara, Cluj, Orașul Stalin și București, cu specialiștii noștri au învederat utilitatea schimburilor de păreri.

Oaspetele a citit o conferință la Institutul I.T.C.M.E. cu tema *Cementarea metalelor în timpul turnării*, urmărită de un numeros auditoriu. Expunerea a fost deosebit de documentată, antrenînd la discuții pe mulți dintre specialiștii noștri, abordînd atît aspectele tehnologice cît și cele de ordin practic.

M. Ispas

CEA DE-A III-a CONSFĂTUIRE PE ȚARĂ DE SUDURĂ ȘI ÎNCERCĂRI DE METALE

Între 1 și 4 decembrie 1959 a avut loc la Timișoara consfătuirea pe țară de sudură și încercări de metale, organizată de Baza de cercetări științifice a Academiei R.P.R. din Timișoara în colaborare cu Institutul politehnic și Filiala regională A.S.I.T. din localitate.

Au participat delegați din departamente (M.I.G., M.T.T.), instituții de învățămînt superior (I.P.B., I.P.T., I.P.O.S.) institute de cercetări (C.C.T., ITCME, ICET, ICEM), institute de cercetări tehnice ale Academiei R.P.R. (CCM, IE, IMA), din întreprinderi industriale din țară (C. M. Reșița, „1 Mai" Ploești, „Mao-Tze dun" București, „23 August" București, „Șantierul Naval" Brăila etc.). Au participat de asemenea și specialiști din țările de democrație populară: acad. prof. K. K. Hrenov din Kiev-U.R.S.S., dr. W. Gilde — directorul Institutului Central de sudură din Halle/Saale (R.D.G.), ing. O. Raidt — președintele secției de sudură din Kammer der Technik din Berlin (R.D.G.), ing. N. Weinschenk de la Institutul central de sudură din Halle/Saale (R.D.G), cand. șt. tehn. A. Havalda de la Institutul de sudură din Bratislava (C.S.R.), dr. ing. L. Kalev de la Institutul tehnic din Sofia (R.P.B.).

Consfătuirea a fost deschisă de tov. acad. C. Miclosi cu referatul: *Tehnica sudării ca domeniu de cercetare științifică în R.P.R. și relațiile noastre cu străinătatea*, după care au urmat saluturile adresate de reprezentanții delegaților străini și ai departamentelor.

Seria comunicărilor a fost deschisă de tov. prof. dr. A. Nădășan, membru corespondent al Academiei R.P.R. cu *Rolul laboratorului de uzină în procesul de producție*, în care, după o amplă analiză a activității laboratoarelor uzinale a arătat importanța lor în desfășurarea procesului de producție.

Cele 55 comunicări făcute în decursul a patru zile au căutat să îmbrățișeze pe cît posibil toate aspectele de tehnica sudării.

Astfel la secția I *Materiale* au fost prezentate 3 comunicări dintre care este de remarcat în special comunicarea tov. ing. I. Avram, *Cercetarea comportării fluxurilor ceramice în procesul de sudare automată sub strat de flux* în care autorul a arătat rezultatele încercărilor efectuate cu diferite fluxuri ceramice în cadrul Uzinelor „Mao-Tze dun" București.

La secția a II-a *Procedee de sudare* au fost prezentate 7 comunicări, reținînd îndeosebi atenția, prin nivelul lor științific, comunicarea tov. acad. K. K. Hrenov, *Despre sudare cu fluxuri ceramice*, comunicarea tov. dr. W. Gilde, *Sudarea în* CO_2 și comunicarea cand. științe tehnice A. Havalda.

La secția a III-a *Aplicațiile sudării în industrie* au fost prezentate 14 comunicări remarcîndu-se comunicarea tov. prof. C. C. Teodorescu, *Verificarea teoriei prin măsurători experimentale făcute pe o porțiune de cale ferată sudată.*

La secția a IV-a, *Utilaj pentru sudare* s-au prezentat 7 comunicări dintre care sînt de semnalat comunicarea tov. Obering O. Raidt, *Sudarea în industria construcțiilor,*

comunicarea tov. dipl. ing. H. Weinschenk, *Cunoștințe noi privind influența caracteristicilor sursei de curent asupra procesului de topire a electrodului*, precum și comunicarea tov. ing. V. Micloși, *Cercetări și realizări în domeniul sudării electrice prin presiune executate la C.C.T.*

La secția a V-a *Încercări* au fost prezentate 13 comunicări dintre care remarcăm comunicările : tov. prof. Gh. Buzdugan și prof. D. R. Mocanu, *Tensometria electrică și aplicațiile ei în R.P.R.* precum și comunicarea tov. prof. D. Mateescu, *Rezistența la oboseală în cazul solicitărilor variabile biaxiale.*

La secția a VI-a *Școlarizarea și protecția muncii* au fost prezentate 4 comunicări care au tratat diferite probleme de școlarizare în tehnica sudării, formarea sudorilor și a organelor de control.

Comunicările au fost urmate de discuții, care au dat un caracter dinamizant consfătuirii.

În general, nivelul comunicărilor a avut un caracter tehnologic, sau pur documentar, care însă nu a scăzut cu nimic interesul pentru această consfătuire, întrucît majoritatea participanților au fost oameni de uzină, cu formație practică și care credem că au profitat foarte mult de pe urma schimbului de experiență ce a avut loc.

Totuși, ar fi fost necesar ca în referatele prezentate să se fi insistat mai mult asupra aspectelor metalurgice ale sudării, asupra necesității cunoașterii în amănunt a proprietăților diferitelor materiale metalice fabricate în R.P.R. și să se fi pus problema angrenării în domeniul sudării și a altor unități de cercetare ca de exemplu Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R., care au în plan studiul caracteristicilor fizice ale oțelurilor romînești, ITCME etc.

Interesantă și utilă a fost de asemenea expoziția organizată în cadrul consfătuirii, unde au fost expuse o serie de aparate noi realizate în țară și albume tehnice cuprinzînd realizările cele mai de seamă în tehnica sudării în R.P.R.

A. Savin și
A. Kathrein

CONSFĂTUIREA „SEMICONDUCTORII ȘI APLICAȚIILE LOR"

Din inițiativa Academiei R.P.R., secțiile I și a III-a, s-a organizat în București, în zilele de 9—12 decembrie 1959, o consfătuire cu tema *Semiconductorii și aplicațiile lor.* La această consfătuire a participat în mod activ o delegație de oameni de știință din Uniunea Sovietică, condusă de prof. E. F. Gross, membru corespondent al Academiei de Științe a U.R.S.S.

Ședința de deschidere s-a desfășurat în Aula Academiei R.P.R., participînd numeroși academicieni, membrii corespondenți, profesori, cercetători, ingineri și tehnicieni. Cuvîntul introductiv a fost rostit de acad. I. S. Gheorghiu. Acad. E. Bădărău a vorbit despre *Importanța cercetărilor în domeniul semiconductorilor pentru știință și tehnică*; iar prof. E. F. Gross (U.R.S.S.) a ținut o comunicare despre *Manifestarea stărilor polaronice în spectrul de absorbție al cristalului de oxid de cupru.*

După aceea, lucrările consfătuirii s-au desfășurat pe patru secțiuni :

— Fizica semiconductorilor (prezidată de acad. prof. H. Hulubei);

— Metalurgia fizică a semiconductorilor (prezidată de acad. prof. Tr. Negrescu);

— Chimia fizică a semiconductorilor (prezidată de prof. Tr. Gheorghiu, membru corespondent al Academiei R.P.R.);

— Dispozitive semiconductoare, măsurători și aplicații (prezidată de prof. T. Tănăsescu, membru corespondent al Academiei R.P.R.).

Ultimele lucrări au rămas pentru ziua de 12 decembrie, cînd ședința a fost prezidată de prof. Gh. Atanasiu, membru corespondent al Academiei R.P.R.

La lucrările consfătuirii au participat în mod activ prin referate, comunicări și discuții, următoarele institute :

— Institutul de fizică tehnică al Academiei de Științe a U.R.S.S., din Leningrad, prin prof. E. F. Gross și prof. M. V. Tucichievici;

— Institutul de fizică „Lebedev", al Academiei de Științe a U.R.S.S., din Moscova (cand. șt. V. A. Ciuenkov, S. Sulepnicov);

— Institutul de fizică-București (acad. E. Bădărău, conf. R. Grigorovici, cand. șt. C. Constantinescu, N. Croitoru, Gh. Ciobanu ș.a.);

— Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. (acad. Tr. Negrescu, cand. șt. tehn. M. Protopopescu, D. Drimer, M. Petrescu);

— Institutul de fizică atomică al Academiei R.P.R. (acad. H. Hulubei, prof. T. Tănăsescu, prof. Tr. Gheorghiu, E. Lăbușcă, M. Bădănoiu, A. Corciovei);

— Institutul de cercetări electronice al Ministerului industriei grele (conf. Stere Roman, A. Mircea, K. Nachman, V. Rittenberg, Gh. Mozeș ș.a.), precum și Ministerul forțelor armate, Institutul politehnic București și Timișoara, Institutul de cercetări chimice, Ministerul transporturilor și telecomunicațiilor, Institutul de cercetări pentru foraj și extracție etc.

În aula Bibliotecii centrale universitare, unde s-au desfășurat lucrările consfătuirii, s-a organizat o expoziție de publicații și realizări în domeniul semiconductorilor în R.P.R.

Centrul de cercetări metalurgice a prezentat la consfătuire un referat despre *Metalurgia fizică și semiconductorii* al acad. prof. Tr. Negrescu și patru comunicări. La expoziție, s-au expus două panouri, ilustrînd realizările din domeniul compușilor intermetalici semiconductori.

Lucrările consfătuirii au constituit o trecere în revistă a realizărilor obținute pînă în prezent pentru a se clarifica direcțiile de urmat pe viitor. Consfătuirea s-a bucurat de popularitate și apreciere în rîndurile specialiștilor.

M. Protopopescu

CLAUDE GOUX, *Guide de Thermométrie. Méthodes. Réalisations des Mesures.* Editions Eyrolles, — 61 Bd. Saint-Germain, Paris, 1959, 232 pag.

Măsurarea temperaturilor — şi mai ales a celor foarte înalte — este una dintre cele mai greu de dus la bun sfîrşit, atunci cînd se caută să fie făcută cu o cît mai bună precizie, cum este cazul, de exemplu, pentru lucrările de cercetare ştiinţifică. Numărul factorilor de care trebuie să se ţină seama, în fiece problemă în parte, au determinat pe ingineri şi pe oamenii de ştiinţă să imagineze numeroase dispozitive de măsură, între care alegerea celui mai potrivit — pentru un caz, sau pentru altul — nu este întotdeauna uşoară.

Tendinţa naturală a celor ce au de măsurat temperaturi este aceea de a se baza pe documentări, care ţin mai mult de metrologia de mare precizie decît de tehnica determinărilor curente, care ar fi totuşi suficientă, în majoritatea cazurilor. Din această cauză, foarte multe valori măsurate nu sînt cele corecte, pentru că realizarea unei precizii cît mai înalte — de multe ori inaccesibilă şi adesea înutilă — poate face pe cel care o urmăreşte să piardă din vedere unele lucruri foarte simple. Aşa, de exemplu, se face uz, în mod foarte curent, de cuple termoelectrice, etalonate în principiu prin metoda punctelor fixe, dar nu se ţine seama de poziţiile exacte ale punctelor reci. Tot aşa, se uită, de multe ori, că un termometru expus la radiaţiile solare nu măsoară temperatura atmosferei ambiante.

Lucrarea inginerului Claude Goux, profesor la Şcoala Superioară de Mine şi Metalurgie din Nancy, prezintă o vedere de ansamblu asupra metodelor curente, atît termometrice, cît şi pirometrice. Un studiu preliminar al scărilor de temperatură reaminteşte bazele ştiinţifice ale măsurării temperaturilor, definind scara internaţională a temperaturilor, cu toată rigoarea sa, şi reliefînd dificultăţile măsurătorilor de mare precizie.

O parte importantă a lucrării este consacrată alegerii metodei de măsură, pentru fiece caz particular. Ea subliniază şi totodată lămureşte parametrii cei mai de seamă ai problemei, parametri de care trebuie să se ţină seama în însăşi construcţia aparatelor de măsură. O colaborare rodnică între constructor şi cei care vor utiliza instrumentele realizate poate duce la economii importante, evitînd pierderile de timp, ezitările şi rezultatele defectuoase.

Volumul se încheie printr-o examinare a cauzelor de erori şi a paleativelor respective. Autorul nu are pretenţia de a fi epuizat subiectul, dar reuşeşte să indice inginerului căile pe care-şi poate îmbunătăţi metodele de lucru, subliniindu-i lipsurile şi defectele mai puţin aparente, arătîndu-i care dintre ele se pot elimina pe calea etalonării şi care nu, şi detaliindu-i criteriile cele mai juste pentru alegerea accesoriilor destinate să protejeze aparatura în serviciu.

Cartea este scrisă într-un limbaj limpede şi curgător, prezentarea grafică foarte bună iar preţul destul de modest.

Traian Negrescu

С. А. САЛТЫКОВ, *Стереометрическая металлография* (Metalografia stereometrică). Металлургиздат, Москва, 1958, 446 p.

Lucrarea de faţă reprezintă o monografie despre metodele moderne de apreciere cantitativă a microstructurii spaţiale a metalelor şi aliajelor.

Pentru cercetarea structurii cristaline a metalelor şi aliajelor se utilizează de mult metodele analizei cantitative. Se determină orientarea cristalografică a grăunţilor, mărimea lor, suprafeţele de separare, conţinutul volumetric al diferitelor faze în aliajele eterogene.

Elaborate pe bazele teoriei probabilităţilor şi a statisticii matematice, metodele metalografiei stereometrice pun în evidenţă faptul că proprietăţile metalelor şi aliajelor şi modul de comportare a acestora în cursul diferitelor operaţii de prelucrare la cald şi la rece sînt direct legate de caracteristicile stereometrice ale acestor materiale.

Analiza cantitativă cu ajutorul metodelor metalografiei stereometrice constituie un mijloc relativ simplu şi totodată eficient din punct de vedere fizic de studiu a metalelor şi aliajelor.

Contribuţia lui S. A. S a l t î k o v la elaborarea şi punerea la punct a diferitelor metode de analiză stereometrică este deosebit de importantă şi recunoscută de mult timp.

Cartea, unică, se pare, în literatura mondială de specialitate, constituie a doua ediţie a lucrării apărute în 1950, îmbunătăţită şi completată cu descrierea unor metode introduse în ultimii ani de autor şi de alţi cercetători sovietici şi străini în acest domeniu ştiinţific.

Lucrarea este alcătuită din şase capitole, în cadrul cărora se expun bazele teoretice şi modul de aplicare a metodelor indicate pentru diferitele aspecte ale analizei stereometrice în metalurgie.

După un studiu al posibilităţilor şi preciziei diferitelor procedee de apreciere şi clasificare a structurilor cu ajutorul unor etaloane standardizate sau convenţional acceptate, în cadrul capitolului I, autorul prezintă principiile pe care se bazează analiza cantitativă, metodele, mijloacele tehnice şi particularităţile analizei stereometrice.

În cadrul capitolului II se face o expunere amănunţită a metodelor de analiză fazică şi structurală a aliajelor şi metalelor. Se studiază metoda prin planimetrare, metoda liniară şi metoda prin puncte, cu numeroase exemple privind aplicarea acestor metode la cercetarea oţelurilor, fontelor şi altor aliaje şi metale. O atenţie deosebită este acordată problemei preciziei rezultatelor obţinute cu aceste metode.

Capitolul III, unul din cele mai dezvoltate capitole ale cărţii, este consacrat aplicării analizei stereometrice la determinarea suprafeţelor de separare a grăunţilor fazelor şi constituenţilor structurali. Pentru rezolvarea diferitelor probleme teoretice şi practice ale studiului metalelor şi aliajelor, cunoaşterea suprafeţelor de separare, în speţă a suprafeţei specifice de separare, este adeseori absolut necesară. Pentru aceasta este suficient să menţionăm, între altele, formarea preferenţială a fazelor noi la limitele grăunţilor în cazul transformărilor în stare solidă, influenţa fenomenelor de adsorbţie asupra structurii şi proprietăţilor aliajelor, fixarea la rosturile grăunţilor a unor incluziuni, natura rosturilor grăunţilor ş.a. Se descriu diferite metode de determinare a suprafeţei specifice de separare, cu o documentată justificare teoretică a bazelor şi posibilităţilor acestora şi cu indicaţii asupra modului de aplicare a lor.

Pentru verificarea diferitelor ipoteze şi relaţii matematice introduse în teoria cristalizării, pentru studiul proceselor cinetice de formare a particulelor de fază nouă, cît şi pentru studiul altor fenomene cu caracter similar, este necesară cunoaşterea numărului de microparticule care se formează în unitatea de volum al metalului sau aliajului.

O largă expunere a metodelor concepute şi utilizabile în acest scop se găseşte în cadrul capitolului IV. Astfel, sînt discutate modul de determinare a numărului de particule în unitatea de volum cu metodele prin planimetrare, prin puncte, prin aproximaţie, procedeele de calcul al repartiţiei microparticulelor, propuse de diferiţi cercetători şi precizia metodelor de determinare a numărului de particule.

Capitolul V se referă la o problemă destul de interesantă pentru cercetătorii metalurgişti şi anume la modul de considerare cantitativă a formei particulelor şi la procedeele de determinare a unghiurilor dintre particule.

În ultimul capitol al cărţii, se discută căile de utilizare a rezultatelor determinărilor stereometrice la verificarea unor teorii ale ştiinţei metalelor şi aliajelor şi la determinarea cu ajutorul metalografiei stereometrice a diferiţilor parametri necesari pentru elaborarea relaţiilor matematice dintre proprietăţi şi structura metalelor şi aliajelor.

Pentru elaborarea lucrării de faţă S. A. Saltîkov a folosit rezultatele propriilor sale cercetări, efectuate timp de mai bine de două decenii şi a recurs totodată la un material bibliografic deosebit de bogat, concentrînd astfel la dispoziţia cititorilor date şi indicaţii practice din surse extrem de variate.

Metodele metalografiei stereometrice pot fi utilizate în numeroase cercetări de metalurgie, cît şi în alte domenii avînd ca obiect de cercetare agregate cristaline. Ele nu necesită folosirea unui utilaj complicat, astfel că aceste metode sînt uşor accesibile atît specialiştilor din institutele de cercetări, cît şi inginerilor din laboratoarele de uzină.

Extinderea utilizării şi în ţara noastră a metodelor metalografiei stereometrice cu ajutorul cărora se asigură obţinerea, cu o precizie destul de mare, a unor parametri cantitativi de apreciere a structurii metalelor şi aliajelor, este deci nu numai posibilă, ci şi necesară.

În concluzie, cartea lui S. A. Saltîkov este deosebit de valoroasă şi traducerea ei în limba romînă ar fi mai mult decît utilă.

B. Rotenstein

B. C. МЕСКИН, *Основы легирования стали* (*Bazele alierii oţelului*). Металлургиздат, Москва, 1959, 688 pag.

După trei ani de la apariţia celei de a treia ediţii a cărţii lui E. Houdremont, *Handbuch der Sonderstahlkunde*, literatura de metalurgie fizică şi tratamente termice ale oţelurilor aliate se îmbogăţeşte cu o nouă lucrare de mari proporţii. Ea aparţine de astă dată renumitului savant sovietic V. S. Mesckin.

În ultimii ani, literatura de specialitate s-a completat cu numeroase monografii despre diferite categorii de oţeluri, precum şi cu îndrumare cu date utile privind aceste materiale. Cu toate că în perioada actuală de dezvoltare a tehnicii utilizarea oţelului este sensibil concurată de introducerea unor aliaje uşoare pe bază de aluminiu, titan, magneziu, de aliaje pe bază de nichel şi cobalt, de diferite aliaje obţinute prin procedeele metaloceramice, totuşi oţelul rămîne materialul de bază în construcţia diferitelor maşini şi utilaje obişnuite şi speciale.

Însă, condiţiile tot mai grele care se pun acestor aliaje ale fierului ridică continuu probleme mai complexe, ce nu se pot rezolva fără cunoaşterea proceselor intime care determină diferitele asocieri de proprietăţi.

Introducerea tot mai largă a metodelor fizice moderne de cercetare dau posibilitatea de a se aborda problemele structurii şi proprietăţilor oţelurilor aliate de pe poziţiile mai precise ale fizicii metalelor şi în general ale fizicii corpului solid.

În legătură cu aceasta, V. S. Mesckin, în cartea sa, consacrată problemelor oțelului aliat, arată că numeroase procese și fenomene particulare în oțelurile de diferite calități pot fi explicate prin procese cu caracter mai general, care la rîndul lor sînt determinate fie de energia interacțiunii elementelor, fie de influența acestor elemente asupra naturii și intensității legăturilor interatomice, fie de caracterul deosebit al structurii zonelor de limită ale granulelor.

Acest mod deosebit de a aborda problemele alierii oțelului conduce pe autor la o astfel de expunere a materialului care să permită reliefarea proceselor fizico-chimice generale ce determină structura și proprietățile oțelurilor aliate, precum și a fenomenelor care se observă la prelucrarea acestora, sau în cursul exploatării pieselor executate din ele. Cu toate acestea, Mesckin nu poate, evident, să dea totdeauna o interpretare tocmai de această natură, diferitelor fenomene observate. După expunerea diferitelor puncte de vedere privind mecanismul acestora, el prezintă însă punctul său personal de vedere, ceea ce constituie o particularitate și în același timp, fără îndoială, un merit al lucrării.

Pe lîngă aceasta, după tratarea aspectelor teoretice și practice ale diferitelor categorii de oțeluri, autorul face o privire de perspectivă relativ la direcțiile de dezvoltare în viitor a acestor aliaje din punctul de vedere al accesibilității elementelor de aliere, al precizării acțiunii acestora asupra structurii și proprietăților, cît și în raport cu condițiile noi impuse oțelurilor aliate de progresele realizate de diferitele domenii ale tehnicii.

Cartea este alcătuită din 10 capitole. Primele patru capitole sînt rezervate mai ales problemelor teoretice, iar următoarele șase sînt consacrate diferitelor categorii de oțeluri considerate din punct de vedere tehnologic și al utilității lor.

Date cu privire la structura și proprietățile fierului sînt prezentate în cadrul primului capitol. În cadrul acestui capitol se discută și influența impurităților dizolvate în fier, asupra proceselor de durificare prin dispersie și de îmbătrînire mecanică și termică. Este de notat limita de solubilitate a carbonului în fierul α la temperatură de 20°C, pe care autorul o menționează după datele cercetărilor recente : $10^{-7}\%$. În partea a doua a acestui capitol cititorul găsește interesante date cu privire la varietăți de fier produse și utilizate astăzi în industrie.

O scurtă prezentare a naturii legăturilor interatomice, cu exemplificări pentru cazul aliajelor fierului și în special al oțelului aliat, constituie obiectul celui de-al doilea capitol al cărții.

Capitolul III este rezervat discutării particularităților diferitelor faze formate din elementele de aliere în aliajele fierului : soluții solide obișnuite, suprastructuri, compuși chimici și intermetalici, faze nemetalice. Repartiția elementelor de aliere între faze se discută tot în cadrul acestui capitol.

Capitolul IV constituie unul din capitolele principale ale lucrării. Cu ocazia studiului influenței elementelor de aliere asupra proceselor fizico-chimice ce au loc în oțeluri și în alte aliaje ale fierului, o atenție deosebită, însă justificată, este acordată transformărilor în stare solidă la încălzire și răcire, fenomenelor ce se dezvoltă la supraîncălzirea oțelului, proceselor ce se petrec la revenirea oțelului călit, precum și celor care conduc la durificarea aliajelor fierului. Sînt expuse și analizate diferite ipoteze și teorii în legătură cu aceste transformări, autorul referindu-se mai ales la punctele de vedere fundamentate pe cercetări de dată relativ recentă.

Următoarele trei capitole sînt consacrate oțelului pentru construcții.

În cadrul capitolului V se expun printre altele teoriile cu privire la ruperea fragilă a oțelului, natura durificării aliajelor, fragilitatea la rece. După părerea lui V. S. Mesckin, pentru explicarea acestor fenomene trebuie considerate în special influența diferitelor componente ale legăturii interatomice asupra proceselor de deformare plastică și asupra rezistenței oțelului la smulgere, precum și rolul păturitor intergranulare în aceste procese. De asemenea, ca probleme interesante tratate în cadrul acestui capitol menționăm problemele fragilității de revenire, ale caracteristicilor mecanice la temperaturi joase, ale naturii și mecanismului formării

fulgilor. Un deosebit interes îl prezintă subcapitolul privitor la tendinţele actuale în domeniul alierii oţelului de construcţii pentru îmbunătăţire.

În legătură cu oţelurile de cementare, în capitolul VI autorul face o expunere mai largă referitoare la rolul şi influenţa elementelor de aliere asupra proceselor de cementare, cît şi asupra structurii şi proprietăţilor oţelului cementat.

Capitolul VII este rezervat oţelului slab aliat cu proprietăţi mecanice înalte. O valoare deosebită o prezintă partea acestui capitol referitoare la tendinţele actuale în obţinerea oţelurilor de construcţii slab aliate.

O parte însemnată a cărţii, capitolul VIII, este consacrată oţelului aliat de scule. Din cadrul acestuia, remarcăm în primul rînd paragrafele referitoare la factorii şi procesele fizico-chimice care determină proprietăţile de bază ale oţelurilor de scule. În subcapitolele următoare se găsesc numeroase îndrumări şi date utile cu privire la aceste oţeluri.

În capitolul IX autorul se ocupă de importanta categorie de oţeluri şi aliaje utilizabile la executarea pieselor ce lucrează sub sarcină la temperaturi înalte — oţeluri şi aliaje termorezistente şi refractare. După prezentarea principalelor condiţii ce se pun acestor materiale, autorul face o expunere substanţială despre rolul elementelor de aliere în aceste oţeluri şi aliaje speciale şi, cu această ocazie, sînt schiţate şi problemele particulare ale rezistenţei acestora.

În acest capitol sînt de asemenea prezentate diferite grupuri de oţeluri şi aliaje termorezistente şi refractare, cu discutarea particularităţilor şi problemelor acestora. Cititorul găseşte în cadrul acestui capitol numeroase tabele şi diagrame utile pentru tehnologia şi exploatarea acestor materiale. O parte a acestui capitol este rezervată oţelurilor rezistente la hidrogen, la temperaturi şi presiuni înalte.

Ultimul capitol este consacrat oţelului inoxidabil. După discutarea principiilor fundamentale ale teoriei coroziunii, autorul face o largă expunere despre rolul carbonului şi al elementelor de aliere în oţelurile inoxidabile. O atenţie deosebită este acordată coroziunii intercristaline şi studiului oţelurilor susceptibile la acest mod de coroziune. În legătură cu aceasta, sînt prezentate diferite puncte de vedere despre natura proceselor de coroziune intercristalină. Alte paragrafe ale acestui capitol sînt rezervate proprietăţilor mecanice şi tehnologice ale acestor oţeluri.

Oţelurile cu proprietăţi fizice speciale nu sînt abordate în cadrul acestei lucrări. După cum arată autorul în prefaţă, ele vor constitui obiectul unei monografii speciale.

Privind în general, cartea lui V. S. Mesckin constituie o introducere de înalt nivel la problemele oţelului aliat, în paginile ei fiind prezentate mai ales cele mai noi ipoteze şi teorii în domeniul respectiv.

Deşi lucrarea nu poate înlocui monografiile despre diferite categorii de oţeluri, ea permite însă cititorului să capete o privire suficient de cuprinzătoare şi profundă despre starea actuală a teoriei şi practicii oţelului aliat.

Pentru atingerea acestui scop, V. S. Mesckin a recurs la extrem de multe surse de informare, numărul de citate bibliografice menţionate la subsolul paginilor şi la sfîrşitul lucrării fiind mai mare de o mie.

Cartea lui V. S. Mesckin se recomandă inginerilor metalurgişti, cercetători, proiectanţi şi tehnologi în domeniul oţelului aliat, precum şi studenţilor ce se specializează în această direcţie, ca una din lucrările fundamentale despre oţelul aliat.

B. Rotenstein

CURT AGTE, RUDOLF KOHLERMANN, ERNST HEYMEL, SCHNEIDKERAMIK (Materiale ceramice pentru scule aşchietoare) Akademie Verlag, Berlin, 1959, 203 p.

Dezvoltarea revoluţionară pe care a cunoscut-o tehnica în ultimele decenii se oglindeşte în mod deosebit şi pe tărîmul prelucrării materialelor metalice şi nemetalice, prin aşchiere.

Perfecţionarea maşinilor de aşchiere, care se poate spune că este uimitoare, a fost condiţionată în permanenţă de proprietăţile sculelor tăietoare folosite. Viteza de tăiere şi precizia maşinilor unelte au crescut o dată cu creşterea calităţii uneltelor folosite.

Un salt deosebit în această direcţie a fost marcat o dată cu introducerea plăcuţelor metalo-ceramice. Utilizarea acestor plăcuţe s-a răspîndit foarte mult, consacrîndu-se cercetări ample în vederea perfecţionării lor, încununate de succese remarcabile, fapt ce a dus la concluzia că obiectele tăioase moderne, datorită proprietăţilor şi a dispoziţiilor lor nu mai fac parte din materialele metalice, ci din cele ceramice.

Datorită acestui fapt s-a consacrat expresia *materiale ceramice pentru scule aşchietoare.*

Lucrarea de faţă, prima ce se ocupă exclusiv cu materialele ceramice tăioase, tratează această problemă sub toate aspectele, cuprinzînd obţinerea, proprietăţile şi utilizările lor.

Succesiunea capitolelor şi tratarea minuţioasă şi ordonată a materialului dovedeşte o foarte bună orientare a autorilor în acest domeniu.

Rezultatele experimentale prezentate sub formă de tabele, diagrame şi ilustraţii ocupă un loc important în lucrare şi provin din cercetările efectuate înşişi de autori în laboratoarele de cercetări ale întreprinderii V. E. B. Immelborn.

În capitolul 1 se face o succintă privire istorică asupra dezvoltării materialelor ce se foloseau la uneltele de tăiere prin aşchiere, înainte de introducerea ceramicelor. În continuare, se prezintă sub o formă foarte bine documentată dezvoltarea materialelor ceramice tăioase în diferite ţări unde se cercetează şi se utilizează aceste materiale.

O dată cu capitolul 3 facem cunoştinţă cu materialele ceramice pentru scule de aşchiere pe care autorii le împart în trei sorturi :

1. Ceramica oxizilor cu sau fără fază sticloasă ;
2. Sisteme compuse, pe bază de oxid-metal cunoscute ca cermeturi ;
3. Ceramica oxizilor cu carburi.

Procedeele şi utilajele descrise în capitolul 4 conturează analogia cu metalurgia pulberilor.

Capitolul 5 tratează în detaliu proprietăţile diferitelor sorturi de ceramice tăioase, insistîndu-se asupra proprietăţilor mecanico-tehnologice, fizice, chimice precum şi de uzură. Dezvoltarea acestui capitol a fost cerută de faptul că proprietăţile amintite mai sus sînt determinante în aplicaţiile practice ale acestor materiale. Se insistă îndeosebi asupra comparaţiei proprietăţilor cu cele ale plăcuţelor metalo-ceramice, pentru a preciza domeniile de utilizare ale celor două sorturi de materiale în operaţiile de aşchiere.

Examinarea metalografică reprezintă un mijloc preţios de apreciere a calităţii acestor materiale de aşchiere şi este tratată într-un capitol special (cap. 6) cuprinzînd o serie de microfotografii caracteristice.

Capitolul 7 reprezintă rezultatul experienţei vaste ce s-a acumulat în decursul folosirii materialelor sinterizate la aşchierea metalelor. Se tratează geometria suprafeţelor de tăiere, în funcţie de ceilalţi parametri de aşchiere.

Construcţia sculelor cu plăci ceramice, fixarea plăcilor, precum şi ascuţirea lor se examinează în capitolul 8.

Particularitățile datorită varietății materialelor ce se prelucrează precum și datorită operațiilor de strunjire, frezare etc. fac obiectul capitolului 9.

Importanța materialelor ceramice pentru scule aşchietoare nu constă numai în superioritatea lor față de alte materiale de aşchiere, dar și pentru faptul că la obținerea lor se utilizează materii prime ieftine. Acest aspect economic este analizat în capitolul 10.

Capitolul 11 se ocupă cu influența pe care o va avea dezvoltarea materialelor ceramice tăioase asupra construcției mașinilor unelte.

Ultimul capitol tratează despre perspectivele de viitor ale materialelor ceramice tăioase.

Dat fiind interesul mereu crescînd ce se acordă materialelor ceramice tăioase și lipsa unei lucrări complete despre acestea în literatura de specialitate, lucrarea de față este de o valoare deosebită. Completată cu cele 233 indicații bibliografice cuprinde tot ce s-a scris în acest domeniu, fiind un prețios ajutor pentru cei ce se ocupă cu producerea și cu utilizarea acestor materiale.

Cartea se adresează atît metalurgilor cît și ceramiștilor și specialiștilor în mașini unelte și aşchierea metalelor.

A. Kathrein

B. A. КУЛИБИН, *Подготовка руд к плавке* (Pregătirea minereului pentru topire), Металлургиздат Москва, 1959, ed. a 2-a, 518 p., 287 fig.

Dezvoltarea economiei socialiste nu este posibilă fără o puternică industrie siderurgică, al cărei ritm de creștere este indisolubil legat pe de o parte de mărirea bazei de materii prime minerale, pe de altă parte de îmbunătățirea indicilor tehnico-economici realizați la topirea minereurilor în furnale.

Necesitatea de a face apel la minereuri cu conținuturi scăzute în elemente utile sau cu anumite caracteristici fizico-mineralogice care le fac inapte pentru introducerea directă în furnal, ca și necesitatea îmbunătățirii indicilor tehnico-economici ai topirii, chiar în cazurile minereurilor de bună calitate, a dus la situația că astăzi, întotdeauna, minereurile sînt supuse unor operații de pregătire înainte de introducerea în furnal. Aceste operații constau uneori numai din sfărîmare și clasare pentru obținerea unei granulometrii corespunzătoare, foarte adesea însă, ele sînt mult mai complexe, avînd de scop îmbogățirea în elemente utile și îndepărtarea unor elemente dăunătoare, sau chiar corectarea proprietăților fizico-chimice.

Utilitatea unei lucrări care să trateze problemele legate de pregătirea minereurilor feroase, în cadrul cărora operațiile de preparare ocupă un loc important, este de nediscutat. Dovadă că o a doua ediție a unei lucrări apărută nu cu prea mult timp în urmă (1952) a fost necesară.

Noua ediție a lucrării *Pregătirea minereurilor pentru topire* păstrează aproape în totalitate scheletul vechii ediții, fiind îmbunătățită prin eliminarea unor date vechi și completarea cu ultimele noutăți în domeniul preparării minereurilor de fier.

Lucrarea cuprinde trei părți dezvoltate în 22 de capitole.

Prima parte, mai redusă ca volum (cap. 1—3), cuprinde o descriere a minereurilor de metale feroase și fondanți.

Astfel, în capitolul I sînt descrise principalele tipuri de minereuri de fier și condițiile impuse acestor minereuri pentru a fi posibilă utilizarea lor în procesele siderurgice. Se arată că aceste condiții se referă la conținuturile de elemente utile (Fe, Mn, Cr, Ni etc.), conținuturile de elemente dăunătoare (P, S, Cu etc.), granulometrie, umiditate etc. Ele sînt funcție de natura minereurilor, de procesul metalurgic la care acestea sînt supuse și calitatea dorită pentru

produsele finale. Un grafic interesant arată în mod sugestiv relaţiile dintre domeniile de utilizare ale minereurilor de fier şi conţinuturile lor de Fe, S, P.

În capitolul următor sînt descrise principalele tipuri de minereuri de mangan şi crom şi sînt arătate condiţiile pe care minereurile brute sau concentratele obţinute prin preparare trebuie să le îndeplinească pentru utilizarea lor la elaborarea fontelor şi oţelurilor.

Fondanţii, ca materie primă, constituie obiectul celui de-al III-lea capitol, fiind cercetată compoziţia şi condiţiile de calitate cerute acestora. Pentru fondanţii aluminoşi şi acizi care se întrebuinţează relativ rar, nu există norme tehnice, de aceea condiţiile tehnice în vigoare în U.R.S.S., cuprind numai date asupra fondanţilor bazici (calcare). Dată fiind răspîndirea şi rezervele mari de materii prime minerale care pot fi utilizate ca fondanţi, există în general posibilitatea să se aleagă pentru exploatare zăcămîntul cel mai convenabil din punct de vedere economic şi cu material care satisface condiţiile de calitate, fără a fi necesară prepararea în vederea concentrării sau purificării lor. Cel mult, fondanţii sînt supuşi la concasare şi ciuruire şi uneori se spală pentru îndepărtarea argilei.

Partea a II-a (cap. IV—XVII), care are de fapt cea mai mare extindere, cuprinde descrierea operaţiilor şi instalaţiilor principale pentru pregătirea minereurilor feroase în vederea topirii lor.

În capitolul IV, cu care începe această parte, sînt enumerate metodele de preparare mecanică întîlnite la pregătirea minereurilor feroase pentru topire şi se fac precizări asupra termenilor şi simbolurilor folosiţi în preparare. De asemenea, sînt definiţi indicii tehnico-economici principali ai preparării şi legăturile lor reciproce şi este indicat modul de reprezentare schematică a proceselor tehnologice ca şi modul de niterpretare a rezultatelor preparării. Aceasta, pentru a face mai clară şi a uşura înţelegerea proceselor de preparare şi a scopului lor.

În capitolele V şi VI sînt descrise operaţiile şi maşinile de sfărîmare, măcinare şi clasare, dîndu-se indicaţii şi valori ale parametrilor principali privind instalaţiile industriale de sfărîmare, măcinare şi clasare.

În continuare, în capitolele VII—XII sînt date noţiuni generale asupra principiilor metodelor de concentrare, maşinilor folosite şi instalaţiilor industriale de concentrare. Se insistă asupra metodelor de concentrare aplicate în cazul minereurilor de fier ca: alegere manuală, spălare, zeţaj, concentrare pe mese, separare în medii dense şi în special concentrarea magnetică. Deşi pînă în prezent, flotaţia, spre deosebire de cazul minereurilor neferoase, este aplicată într-o măsură redusă la concentrarea minereurilor de fier, fiind o metodă scumpă, autorul o include printre metodele aplicabile la minereurile de fier, dat fiind importanţa pe care flotaţia începe să o aibă în special în cazul minereurilor cu impregnaţie fină.

Printre metodele de concentrare, este inclusă şi prăjirea, în mod obişnuit considerată ca fiind o operaţie auxiliară în raport cu concentrarea. Autorul însă ţinînd seamă de faptul că prin operaţiile de prăjire a minereurilor de fier şi mangan se obţine, fie o îndepărtare a unora din elementele dăunătoare, fie o îmbogăţire în elementele utile, consideră prăjirea ca o operaţie de concentrare.

Pentru a ilustra aplicarea metodelor de concentrare, descrierea lor este completată cu cîteva scheme tehnologice şi date privind indicii tehnico-economici în diferite condiţii de lucru.

În capitolul XIII sînt date criterii de alegere a schemelor tehnologice ţinîndu-se seama atît de natura minereurilor cît şi de costurile proceselor aplicabile şi valoarea investiţiilor.

O deosebită importanţă se acordă operaţiilor de aglomerare, descrise în capitolul XIV, cuprinzînd 117 pagini. Este analizat modul în care anumiţi factori ca granulometria materialului, compoziţia şi natura combustibilului, grosimea stratului şarjei etc. influenţează procesul de aglomerare, mai ales în instalaţiile cu bandă. Se dau de asemenea elemente pentru calculul bilanţului produselor aglomerării şi a compoziţiei aglomeratului. Sînt descrise principalele

tipuri de mașini folosite în operațiile de aglomerare și sînt prezentate pe larg elementele principale care alcătuiesc schemele generale ale uzinelor de aglomerare. De asemenea, în acest capitol sînt trecute în revistă și operațiile de răcire a aglomeratului și de recuperare a materialului de recirculație. Capitolul este completat cu descrierea unor instalații de aglomerare de diferite tipuri, mai puțin răspîndite.

O altă metodă de transformare a minereului mărunt în bucăți și anume brichetarea este descrisă în capitolul XV, autorul făcînd și o comparație între brichetare și aglomerare.

În capitolul XVI sînt descrise instalațiile de omogenizare a minereurilor, foarte importante pentru asigurarea uniformității compoziției minereurilor.

În ultimul capitol al părții a doua (cap. XVII) autorul se ocupă de amplasarea instalațiilor de pregătire a minereurilor, dînd și unele date din experiența uzinelor de pregătire a minereurilor din regiunea Krivoirog.

Ultima parte a lucrării (cap. XVIII—XXII), se ocupă cu operațiile și mașinile și instalațiile auxiliare care intervin în procesul de pregătire a minereurilor feroase. Astfel, se dau noțiuni generale despre alimentare și transport, cu descrierea diferitelor tipuri de alimentatoare și instalații de transport pentru materiale solide și lichide. Sînt descrise instalațiile pentru eliminarea apei din minereuri sau produsele concentrării (îngroșare, filtrare, uscare), instalațiile de depozitare pentru minereuri și sterile (halde, depozite, silozuri). În ultimul capitol sînt date cîteva elemente în legătură cu operațiile de luare a probelor și controlul procesului tehnologic în uzinele de preparare.

Lucrarea este completată cu o tabelă privind compoziția chimică și proprietățile fizice ale mineralelor de metale feroase și ale mineralelor sterile însoțitoare, și cu o bibliografie conținînd 93 titluri.

Parcurgerea conținutului lucrării lui V. A. Kulibin, arată că autorul a reușit să pună la îndemîna celor preocupați de problemele legate de pregătirea minereurilor feroase pentru topire, o lucrare completă la un nivel corespunzător. Utilitatea acestei lucrări a confirmat-o însuși faptul că s-a simțit nevoia reeditării ei.

Lucrarea este utilă nu numai specialiștilor, dar și studenților din institutele de învățămînt superior care se pregătesc în domeniile metalurgiei extractive.

B. Georgescu și
C. Pandelescu

H. E. ROSE și R. M. E. SULLIVAN, *A treatise in the internal mechanics of ball, tube and rod mills* (Un tratat despre mecanica internă a morilor cu bile, tubulare și cu bare). Constable, London, 1958, 258 pag.

Măcinarea ocupă un loc foarte important în multe ramuri industriale, iar domeniul ei de aplicare este în continuă dezvoltare, folosirea materiilor prime sau finite sub formă de pulbere stînd la baza multor procese moderne de fabricație.

Din literatura de specialitate a lipsit pînă în prezent o lucrare în care să fie analizate principalele aspecte ale mecanicii interne a morilor. Lucrările apărute în ultima vreme se ocupă în majoritatea lor mai ales de construcția și exploatarea morilor și mai puțin de mecanica lor internă.

Cartea publicată de H. E. Rose și R. M. E. Sullivan este de aceea binevenită. În cadrul ei autorii prezintă în mod sistematic, la nivelul actual al cunoștințelor științifice,

datele şi rezultatele cercetărilor, teoriile şi ipotezele în legătură cu fenomenele care au loc sau îşi au originea în interiorul morii.

Lucrarea este împărţită în 9 capitole.

În capitolul 1, după ce se defineşte măcinarea şi se arată obiectul măcinării, se trec în revistă principalele tipuri de mori cu cădere liberă a corpurilor de măcinare.

Capitolul 2 se ocupă cu mişcarea încărcăturii în interiorul morii, care prezintă un deosebit interes teoretic şi practic. Pînă astăzi însă, nu a fost pusă la punct o teorie completă care să ţină seamă de toate aspectele dinamicii încărcăturii morii. Importanţa practică a subiectului constă în posibilitatea de a putea prevedea modul de realizare a măcinării, prin cunoaşterea traiectoriilor elementelor încărcăturii. Teoretic, problema constă în studiul dinamicii sistemului şi stabilirea ecuaţiilor de definire a elementelor mişcării, în funcţie de anumiţi parametri principali ca mărimea şi viteza de rotaţie ale morii.

În capitolul 3 este cercetată problema puterii necesară acţionării morii. După ce arată mai întîi că această putere depinde de un număr foarte mare de variabile, în continuare, folosind principiile analizei dimensionale, autorii scriu o relaţie principială între aceşti parametri aranjaţi în grupe fără dimensiuni, iar apoi, pe baza rezultatelor cercetărilor efectuate de alţii şi cercetărilor proprii, ei stabilesc o serie de funcţii pentru diferiţii parametri menţionaţi, obţinînd în cele din urmă o ecuaţie generală de calcul a puterii cerute de o moară.

În partea finală a capitolului sînt discutate diferitele formule pentru calculul puterii cerute de o moară, propuse de alţi autori. Procesul de mărunţire propriu-zis face obiectul capitolului 4, în cadrul căruia, după ce se arată că pînă în prezent, nu a fost pusă încă la punct o teorie satisfăcătoare a sfărîmării materialelor solide, se face o scurtă trecere în revistă a cunoştinţelor actuale privind acest subiect, insistîndu-se mai ales asupra legilor şi teoriilor formulate de Rittinger, Kick, Bond şi Carey şi Stairmand.

O problemă interesantă pusă în discuţie în cadrul acestui capitol este aceea a existenţei asemănării alurii curbelor granulometrice ale produselor obţinute în aceleaşi condiţii de măcinare, însă la fineţi diferite. Problema a fost studiată de Andreasen care a arătat că curbele granulometrice cumulative ale produselor obţinute prin sfărîmarea corpurilor solide, geometric asemănătoare, sînt ortogonal afine, lucru confirmat de altfel şi de cercetările efectuate de autorii prezentei lucrări. Această problemă este interesantă deoarece ea oferă argumente în sprijinul teoriei sfărîmării, a lui Kick.

În capitolul 5 autorii se ocupă cu studiul procesului de sfărîmare în interiorul unei mori. Pentru stabilirea unei ecuaţii a vitezei de măcinare într-o moară (exprimată prin viteza de creştere a suprafeţei specifice a materialului), luînd în considerare principalii parametri care intervin în proces, autorii scriu o ecuaţie simbolică şi, în continuare, folosind principiile analizei dimensionale, obţin o ecuaţie în care parametrii sînt aranjaţi în grupe fără dimensiuni. Consideraţiile teoretice fiind insuficiente pentru o analiză completă a ecuaţiei, autorii stabilesc mai departe, pe bază de date experimentale, o serie de relaţii între diverşii parametri adimensionali.

În capitolul 6, se fac o serie de alte consideraţii în legătură cu caracteristicile unei mori. Astfel, se cercetează efectul variaţiei diametrului bilelor sau al barelor, densităţii corpurilor de măcinare şi a densităţii tulburelii, asupra granulometriei produsului măcinat şi se fac unele consideraţii asupra condiţiilor necesare pentru a obţine maximum de eficacitate în moară.

Capitolul următor (cap. 7), tratează o problemă căreia pînă în prezent nu i s-a acordat importanţa cuvenită şi anume, fenomenul de *oscilare* a încărcăturii morii. Ca o consecinţă a acestei mişcări oscilatorii, momentul necesar acţionării morii variază ciclic în limite foarte largi, pînă la scoaterea din circuit a motoarelor. Pe seama acestor oscilaţii se pot pune rupturile axelor şi angrenajelor, ca urmare a unei oboseli premature.

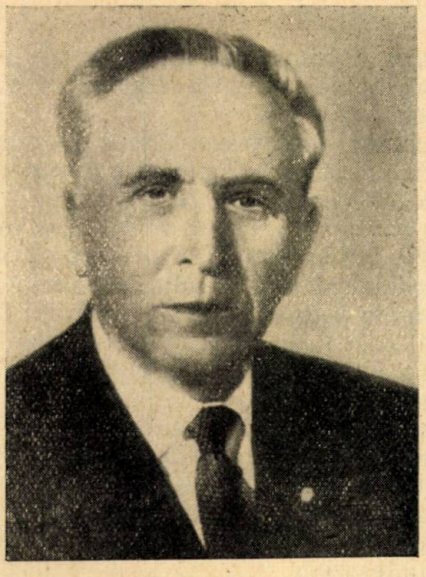
Pentru stabilirea existenței acestui fenomen este indicat un criteriu, propus de R o s e și B l u n t, pe bază de încercări experimentale.

În capitolul 8, sînt tratate o serie de probleme legate de consumul de metal în mori. Astfel, este prezentată o explicare teoretică a fenomenului de uzură din mori, datorată lui R o s e, după care folosindu-se de analiza dimensională, autorii stabilesc o ecuație care leagă consumul de metal din moară de parametrii principali ai morii.

În capitolul 9, ultimul al lucrării, autorii se ocupă de rolul pe care îl au în măcinare așa-numitele *adaosuri*, adică acele substanțe care adăugate în moară într-o anumită cantitate, de obicei foarte mică, realizează o reducere a timpului de măcinare necesar pentru atingerea unui anumit grad de finețe a materialului de măcinat. Sînt trecute în revistă rezultatele cercetărilor practice și teoretice executate de diferiți autori în această direcție.

În concluzie, considerăm că lucrarea lui R o s e și S u l l i v a n, care conține un bogat material prezentat și interpretat la un nivel corespunzător, este de o deosebită utilitate pentru cei ce se preocupă de problemele teoretice și practice legate de măcinarea materialelor în mori.

C. Pandelescu și
B. Georgescu



IVAN PAVLOVICI BARDIN

La 7 ianuarie 1960, a încetat din viață marele savant sovietic Ivan Pavlovici Bardin, una dintre cele mai reprezentative figuri ale metalurgiei timpurilor actuale, vicepreședinte al Academiei de Științe a U.R.S.S. și membru de onoare al academiei noastre și al celei maghiare.

Născut în 1883, Ivan Pavlovici și-a făcut o parte din studiile superioare la Institutul agronomic din Novo-Alexandrovsk, de unde a fost exclus pentru participarea sa la mișcarea revoluționară din 1905. În 1910 a terminat, la Institutul politehnic din Kiev, secția de chimie.

La acel institut, el și-a însușit cunoștințe prețioase teoretice și practice, sub îndrumarea prof. Vasili Petrovici Cijevski, un mare savant în diferite domenii teoretice și practice ale metalurgiei. În 1910, a plecat în S.U.A. și a lucrat în uzinele din regiunea Chicago, în cursul anilor 1910—1911. Reîntors în țară în 1911, el a lucrat în uzinele siderurgice din sudul Rusiei.

Capacitatea sa extraordinară de muncă, cunoașterea profundă a tehnicii contemporane și a problemelor de organizare a muncii, l-au făcut să ocupe foarte curînd funcții de conducere în metalurgia rusă.

După Revoluția Socialistă din Octombrie, Bardin a fost printre primii dintre cei mai mari ingineri ruși, care și-au închinat toată capacitatea creării metalurgiei sovietice. Mai întîi el a condus refacerea uzinelor din sudul U.R.S.S.; apoi i s-au încredințat sarcini în legătură cu lărgirea bazei metalurgice a țării. În 1929, Bardin a devenit conducătorul construcției unuia dintre giganții primului plan cincinal al Uniunii Sovietice, combinatul metalurgic din Kuznețk, înzestrat cu cele mai moderne realizări ale tehnicii, în domeniul siderurgiei.

Din 1937, Bardin a ocupat diferite funcţii de răspundere în siderurgia sovietică, participînd activ la rezolvarea celor mai importante probleme ale tehnicii sovietice.

Bardin şi-a închinat, fără precupeţire, activitatea sa de mulţi ani poporului. El a avut o încredere nemărginită în puterea muncii în colectiv şi a luptat fără preget pentru progresul tehnic.

În 1932, Ivan Pavlovici Bardin a fost ales membru al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., iar în 1941 i s-a încredinţat conducerea Institutului Central de Cercetări al Ministerului Siderurgiei al U.R.S.S. Curînd după aceea, a fost numit şi director al Institutului de Metalurgie al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., calitate în care a condus şi filiala din Urali a Academiei. Din 1942 şi pînă la sfîrşitul vieţii sale, a fost şi vicepreşedinte al Academiei de Ştiinţe.

I. P. Bardin a acordat o deosebită atenţie cercetărilor legate de intensificarea proceselor metalurgice, de căutarea metodelor noi pentru producerea fontei şi oţelului. Sub conducerea sa, s-au efectuat numeroase cercetări, în legătură cu utilizarea oxigenului în diverse procese metalurgice, pentru obţinerea de oţeluri cu calităţi mai bune şi corespunzătoare diferitelor scopuri industriale.

În legătură cu stabilirea posibilităţilor de construcţie a industriei siderurgice, în regiunile de est al Uniunii Sovietice, Bardin a întreprins un vast ansamblu de cercetări asupra proprietăţilor minereurilor de fier şi combustibililor, cercetări efectuate sub conducerea sa, de către numeroase colective ale Academiei de Ştiinţe. Aceste cercetări au fost dirijate spre rezolvarea unor probleme importante ale siderurgiei, ca de pildă: creşterea continuă a capacităţii şi productivităţii furnalelor înalte, îmbunătăţirea metodelor de prelucrarea materiilor prime, îmbunătăţiri constructive ale cuptorului Martin, sporirea randamentului de utilizare a căldurii în cuptoarele metalurgice, ş.a.m.d.

I. P. Bardin a fost organizatorul cercetărilor legate de introducerea în practica uzinelor, a multor procedee avansate, ca de exemplu, laminarea continuă a oţelurilor, elaborarea fontelor în agregate altele decît furnalul înalt etc.

Academicianul I. P. Bardin a adus importante contribuţii la teoria modernă a reducerii oxizilor metalici, la studiul proprietăţilor zgurilor de furnal înalt şi la studiul proceselor de zgurificare.

Paralel cu această intensă muncă ştiinţifică, academicianul Ivan Pavlovici Bardin a desfăşurat o foarte rodnică activitate publicistică, fiind redactor la numeroase publicaţii, ca de ex.: revistele „Stali", „Izvestia Academii Nauk S.S.S.R." (secţia ştiinţelor tehnice-metalurgia), „Problemî sovremennoi metallurghii" etc. De asemenea, a fost unul din organizatorii de bază ai secţiei de ştiinţe tehnice a Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S.

Academicianul Ivan Pavlovici Bardin a continuat astfel tradiţia remarcabilă a unei întregi pleiade de mari savanţi şi practicieni metalurgi, ca de pildă Cijevski şi Kurnakov. Un mare număr de generaţii de metalurgi sovietici au fost formate la şcoala lui.

Traian Negrescu

5

LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI R.P.R.

METALURGIE

ELENA LĂBUŞCĂ, **Introducere în metalurgia pulberilor**, 289 p., 13,50 lei.

MECANICĂ APLICATĂ

E. CARAFOLI, **Aerodinamica vitezelor mari (fluide compresibile)**, 708 p. + 2 pl., 47 lei.

E. CARAFOLI, T. OROVEANU, **Mecanica fluidelor**, 2 volume:

vol. I, 276 p., 7 lei;
vol. II, 412 p., 21,15 lei.

N. N. PATRAULEA, **Aerodinamica suprafeţelor permeabile**, 175 p., 16,25 lei.

N. TIPEI, **Hidro-aerodinamica lubrifiaţiei**, 969 p., 37 lei.

ELECTROTEHNICĂ

I. S. GHEORGHIU, AL. FRANSUA, A. MORARU, **Determinarea forţelor axiale în transformatorii electrici de mare putere**, 160 p., 5,75 lei.

C. I. BUDEANU, **Sistemul practic general de mărimi şi unităţi**, 140 p., 8,70 lei.

MATEI MARINESCU, PAUL APOSTOL, **Difuzoare electrodinamice**, 200 p., 9 lei.

TUDOR TĂNĂSESCU, **Manual de tuburi şi circuite electronice**, 474 p. + 7 pl., 34 lei.

GH. CARTIANU, **Modulaţia de frecvenţă**, 451 p. + 5 pl., 31 lei.

C. I. PENESCU, **Automatica şi telemecanica sistemelor energetice**, vol. I, 787 p. + 15 pl., 52,50 lei.

CEZAR PARTENI ANTONI, ION S. ANTONIU, **Comportarea maşinilor electrice la unda de şoc**, 201 p., 12,50 lei.

ION S. ANTONIU, **Chestiuni speciale de electrotehnică**, 730 p., 27,10 lei.

D. BUIMOVICI, **Studiul cîtorva proprietăţi ale lignitilor din R.P.R. şi ale semicocsului lor**, 112 p., 3,90 lei.

GEORGE BĂRĂNESCU, **Calculul proceselor de ardere**, 394 p. + 1 mapă cu 21 pl. anexe, 40,40 lei.

IGNAT SAPHIER, **Recuperarea pierderilor de căldură în industrie**, 108 p., 4,80 lei.

CONSTRUCŢII

R. J. BALLY, **Metode electrice de îmbunătăţire a pămînturilor în lucrările de construcţii**, 248 p. + 11 pl., 28,50 lei.

GHEORGHE RUSU, **Tehnica măsurătorilor în construcţiile masive**, 319 p. + 1 pl., 25,90 lei.

Din

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

au apărut:

anul I, 1956, 2 n-re (a 5 lei);
anul II, 1957, 4 n-re (nr. 1—2, dublu, 10 lei; nr. 3 şi 4, a 5 lei);
anul III, 1958, 4 n-re (a 6 lei);
anul IV, 1959, 4 n-re (a 6 lei).

Numerele se pot comanda, direct sau prin poştă, prin

LIBRĂRIA ACADEMIEI R. P. R.

Bucureşti, Calea Victoriei nr. 27

Numerele curente se găsesc de vînzare la orice librărie ştiinţifică din ţară.

Abonamentele se fac la oficiile poştale, prin factorii poştali şi difuzorii voluntari din întreprinderi şi instituţii.

Pentru străinătate, cererile de numere izolate sau de abonamente se fac prin Întreprinderea de stat pentru comerţ exterior „CARTIMEX" I.S.C.E., str. Aristide Briand nr. 14, sau Căsuţa poştală 134—135, Bucureşti.

I. P. 2 — c. 326

Lei 6.—

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

2

ANUL V
1960

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

MŰSZAKI-KÖNYVTÁR-ORSZÁGOS 1883

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

2

ANUL V

1960

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU — *redactor responsabil*; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ȘT. MANTEA; I. CORNEA; L. SOFRONI; R. FISCHGOLD — *secretar de redacție.*

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
str. Foișorului nr. 41.

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tom V, nr. 2 1960

SUMAR

Pag.

METALURGIE FIZICĂ

OLGA BAKALÍKOVÁ şi ALOIS MAŠÍN, Dizolvarea carburilor şi nitrurilor sfărîmate şi îmbătrînirea oţelurilor cu conţinut ridicat de carbon după deformarea la rece 151

V. RITTENBERG şi I. SCHITEANU, Contribuţii la punerea în evidenţă a dislocaţiilor în monocristale de siliciu 159

METALURGIE EXTRACTIVĂ

ŞERBAN SOLACOLU, Echilibrele termice ale sistemului $MgO - 3CaO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot Al_2O_3 - 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ cu aplicaţii la mecanismul reacţiilor refractarelor dolomite stabilizate 165

ŞTEFAN MANTEA şi NICOLAE PETRESCU, Studiu asupra extragerii magneziului din dolomite prin reducere silicotermică 187

FLOREA I. OPREA, Contribuţii la studiul cineticii reducerii cu hidrogen la temperaturi joase, a oxizilor de nichel şi de cobalt 203

A. MOSCOVICI şi G. FRUMOSU, Contribuţii la valorificarea titanului şi fierului din concentrate de ilmenit provenite din aluviuni 219

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

I. N. PLAXIN, Folosirea izotopilor radioactivi şi radiaţiilor nucleare în cercetarea procesului de flotaţie 229

I. HUBER PANU şi C. PANDELESCU, Cercetări pentru îmbunătăţirea proprietăţilor suspensiilor grele folosite în prepararea minereurilor, prin adaosuri de substanţe superficial active 249

GH. A. VANCI, Contribuţii la îmbunătăţirea indicilor tehnico-economici la instalaţiile de flotaţie din R.P.R. prin preconcentrare gravitaţională . . 263

O. BOLGIU şi C. ŞT. IONESCU, Studiul transformărilor minereurilor de mangan, fier-mangan şi fier din R.P.R. în timpul încălzirii 281

RECENZII 301

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome V, nº 2 1960

SOMMAIRE

Page

MÉTALLURGIE PHYSIQUE

OLGA BAKALÍKOVÁ et ALOIS MAŠÍN, Dissolution des carbures et nitrures broyés et le vieillissement des aciers à teneur élevée en carbone déformés à froid 151

V. RITTENBERG et I. SCHITEANU, Contribution à la mise en évidence des dislocations dans les monocristaux de silicium 159

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

ŞERBAN SOLACOLU, Les équilibres thermiques du système $MgO - 3CaO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot Al_2O_3 - 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ avec applications au mécanisme des réactions des matériaux réfractaires en dolomite, stabilisés 165

ŞTEFAN MANTEA et NICOLAE PETRESCU, Étude sur l'extraction du magnésium des dolomites, par réduction silicothermique 187

FLOREA I. OPREA, Contribution à l'étude de la cinétique de la réduction par l'hydrogène, à basses températures, des oxydes de nickel et de cobalt 203

A. MOSCOVICI et G. FRUMOSU, Contribution à la mise en valeur du titane et du fer des concentrés d'ilménite provenant des alluvions 219

MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

I. N. PLAXINE, Utilisation des isotopes radioactifs et des radiations nucléaires à l'étude du processus de flottation 229

I. HUBER PANU et C. PANDELESCU, Recherches pour l'amélioration des propriétés des suspensions lourdes utilisées à la préparation des minerais, par additions de substances superficiellement actives 249

GH. A. VANCI, Contribution à l'amélioration des indices techniques et économiques des installations de flottation de la République Populaire Roumaine, par préconcentration gravitationnelle 263

O. BOLGIU et C. ŞT. IONESCU, Étude des transformations, pendant l'échauffement, des minerais de manganèse, fer-manganèse et fer de la République Populaire Roumaine 281

COMPTES RENDUS 301

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том V, № 2 1960

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

ОЛЬГА БАКАЛИКОВА и АЛОИС МАСИН, Растворение раздробленных карбидов и нитридов и старение сталей с повышенным содержанием углерода после деформации в холодном состоянии 151

В. РИТТЕНБЕРГ и И. СКИТЯНУ, Исследования, способствующие выявлению дислокаций в монокристаллах кремния 159

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ШЕРБАН СОЛАКОЛУ, Термические равновесия системы $MgO-3CaO\cdot SiO_2-2CaO\cdot SiO_2-3CaO\cdot Al_2O_3-4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3$ применительно к механизму реакций стабилизированных доломитовых огнеупоров . . . 165

ШТЕФАН МАНТЯ и НИКОЛАЕ ПЕТРЕСКУ, Исследования по извлечению магния из доломитов путем силикотермического восстановления 187

ФЛОРЯ И. ОПРЯ, К вопросу кинетики восстановления окисей никеля и кобальта водородом при низких температурах 203

А. МОСКОВИЧ и Г. ФРУМОСУ, К вопросу извлечения титана и железа из ильменитовых концентратов рассыпного происхождения . . . 219

РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

И. Н. ПЛАКСИН, Использование радиоактивных изотопов и ядерных радиаций при исследовании процесса флотации 229

И. ХУБЕР ПАНУ и К. ПАНДЕЛЕСКУ, Исследования для улучшения свойств тяжелых суспензий, используемых при обогащении руд добавлением поверхностно-активных веществ 249

Г. А. ВАНЧИ, Об улучшении технико-экономических показателей флотационных установок в РНР путем предварительной гравитационной концентрации 263

О. БОЛДЖИУ и К. Ш. ИОНЕСКУ, Изучение превращения руд марганца, железо-марганца и железа из РНР во время нагревания 281

РЕЦЕНЗИИ 301

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

DIZOLVAREA CARBURILOR ŞI NITRURILOR SFĂRÎMATE ŞI ÎMBĂTRÎNIREA OŢELURILOR CU CONŢINUT RIDICAT DE CARBON DUPĂ DEFORMAREA LA RECE

DE

OLGA BAKALÍKOVÁ şi ALOIS MAŠÍN *)

INTRODUCERE

În literatura tehnică, oţelurile cu conţinut ridicat de carbon sînt considerate de obicei că nu îmbătrînesc. Aceste consideraţii se explică prin faptul că atomii de carbon şi azot, a căror segregaţie sau precipitare din soluţii solide ar fi după cunoştinţele noastre actuale cauza îmbătrînirii fierului, sînt legaţi în aceste oţeluri sub forma de carburi şi nitruri şi în consecinţă nu pot provoca fenomenul de îmbătrînire. După cum însă a arătat D. S. Kazarnovski pe cale experimentală [6] îmbătrînesc şi oţelurile cu conţinut ridicat de carbon (0,6%C). Este vorba de o îmbătrînire după deformarea la rece. Kazarnovski [6] nu descoperă nici cauza ce provoacă această îmbătrînire şi nici nu face interpretarea rezultatelor obţinute. Noi ne propunem deci să arătăm în lucrarea de faţă de ce îmbătrînesc oţelurile cu conţinut ridicat de carbon după deformarea la rece şi să prezentăm în partea I legile fundamentale ale acestei îmbătrîniri

În partea a doua redăm explicaţia probabilă a rezultatelor experimentale şi concluziile ce rezultă din lucrarea lui Kazarnovski [6]

I. LEGI FUNDAMENTALE

1.1. În urma unei serii de studii microscopice efectuate asupra structurii oţelurilor cu conţinut ridicat de carbon deformate la rece [4], [5], re-

*) Autorii prezentului articol sînt colaboratori ştiinţifici ai Institutului pentru electronica vidului şi respectiv ai laboratorului fizic al Institutului departamental de telecomunicaţii din Praga.

zultă că la deformarea lor are loc sfărîmarea particulelor de carbon Fe_3C ce le conțin. Gradul de sfărîmare depinde de mărimea deformării (reducere), de numărul și repartiția carburilor etc. După cum arată variațiile rezistivității electrice măsurate la —193°C [1], precum și rezultatele obținute la microscopul electronic, la îmbătrînire are loc o dizolvare a acestor particule sfărîmate. Prin aceasta iau naștere atomi liberi de carbon care trec în soluție solidă în ferită. În soluția solidă spre deosebire de carburi, atomii de carbon se pot mișca liberi prin rețeaua cristalină și pot provoca prin aceasta îmbătrînirea. Aceasta se consideră drept cauza pentru care oțelurile cu conținut ridicat de carbon îmbătrînesc după deformarea la rece în mod analog cu cele cu conținut redus de carbon.

1.2. Se poate presupune de asemenea ca în cazul carburilor, că la deformare are loc și o sfărîmare și dizolvare a nitrurilor, care sînt mereu prezente în asemenea oțeluri, chiar dacă pînă în prezent încă nu există nici o dovadă pentru aceasta. Dependența îmbătrînirii oțelurilor nr. 1 și nr. 2, din lucrarea lui K a z a r n o v s k i [6], de conținutul lor în azot, precum și stabilirea empirică a dependenței îmbătrînirii unor sîrme trase la rece din oțel cu conținut ridicat de carbon, de procentul lor de carbon [7] susțin această ipoteză. În soluția solidă atomii de azot se pot mișca liber ca și cei de carbon prin rețeaua cristalină și pot provoca de asemenea fenomenul de îmbătrînire.

1.2.1. La deformarea plastică a oțelurilor cu conținut ridicat de carbon are loc mereu o sfărîmare a particulelor de carbon avînd în vedere numărul lor mare. În ce privește nitrurile, care sînt în oțel în cantitate mult mai redusă, în cazul că va avea loc o sfărîmare a lor, atunci forma, mărimea lor și modul de deformare vor juca un rol deosebit, întrucît sfărîmarea particulelor depinde de acești factori. În cazul că mărimea nitrurilor și deformarea aplicată sînt foarte mici nu va avea loc nici o sfărîmare și în consecință nici o dizolvare a nitrurilor. În acest caz azotul nu va contribui la îmbătrînirea oțelurilor cu conținut ridicat de carbon după deformarea la rece. Altfel va fi cazul la aplicarea unor deformații mari, respectiv mai dinamice și la particule anizotrope mai mari (în formă de plăcuțe); aici are loc sfărîmarea și deci dizolvarea nitrurilor și anume chiar și la particulele, care la deformarea normală ar rămîne nesfărîmate; în cazul acesta și azotul ia parte la îmbătrînire.

Această dependență a sfărîmării și dizolvării particulelor de condițiile de deformare, de numărul și mărimea particulelor iese în evidență din schimbările rezistivității electrice la —193°C la oțelul *A* și *B* din lucrarea [1].

În această lucrare s-au folosit două genuri de deformări: așa-numita deformare normală, prin care s-a realizat o reducere de 99,7% prin 13 trageri și a doua deformare prin șoc care a realizat această reducere numai prin 5 treceri. Deformarea plastică în cazul al doilea a fost mult mai mare decît la deformarea „normală". În oțelul *A*, care are un conținut mai ridicat de carbon și deci în stare recoaptă particule de carburi mai mari, s-a observat o dizolvare evidentă încă după 4 trageri prin deformarea „normală". În oțelul *B*, care în comparație cu oțelul *A* avea un conținut

mai scăzut de carbon (0,02 % față de 0,07 %), nu se observă dizolvarea în urma acestui gen de deformare după nici o tragere. În cazul cînd probele au fost deformate prin șoc dizolvarea particulelor are loc la ambele oțeluri după fiecare trecere.

Absența unei dizolvări evidente după tragerea a 5-a pînă la a 13-a la oțelul *A* în cazul deformării „normale" este în concordanță cu faptul că după aceste trageri nu mai are loc o sfărîmare a particulelor ci are loc dispersia lor [5].

1.2.2. Concluzia paragrafului precedent, că în timpul deformării oțelurilor nu se produce o sfărîmare a nitrurilor în cazul cînd particulele sînt foarte mici, este valabilă numai teoretic. Practic oțelurile tehnice conțin întotdeauna particule inegale (la limitele grăunților mai mari decît în interiorul grăunților), încît mereu se vor sfărîma unele din ele. Influența azotului în acest caz va fi foarte redusă.

1.3. Drept cauza îmbătrînirii oțelurilor, cu conținut ridicat de carbon după deformarea la rece, poate fi considerat deci carbonul și azotul sau carbonul singur, după cum are loc la deformarea la rece o sfărîmare simultană a carburilor și nitrurilor sau numai a carburilor.

Mecanismul microfizic al îmbătrînirii oțelurilor cu conținut ridicat de carbon, va fi după toate presupunerile la fel sau foarte apropiat de mecanismul îmbătrînirii oțelurilor cu conținut redus de carbon sau al fierului tehnic pur, căci prin trecerea atomilor de carbon și azot în soluția solidă în ferită, unde au loc fenomenele de îmbătrînire apare de fapt în ferită un oțel cu conținut redus de carbon. Acest mecanism, spre deosebire de oțelurile cu conținut redus de carbon, este influențat de prezența particulelor de Fe_3C ; acestea depind de conținutul de carbon, de mărimea diferită și au în funcție de tratamentul termic aplicat forma și distribuția diferită. Ele activează pe de o parte ca germeni pentru separarea carbonului și azotului*) din soluția solidă producînd în consecință din nou separarea lor din ferită, ceea ce are drept efect scăderea susceptibilității la îmbătrînire. Pe de altă parte ele vor avea drept efect faptul că procesele de difuzie, ce se produc în timpul îmbătrînirii în aceste oțeluri, vor decurge în condițiile unor permanente tensionări elastice. După cum au calculat M o t t și N a b a r r o [8] și N a b a r r o [9], apar de fapt în rețeaua cristalină a metalului ce înconjoară particulele separate, distorsiuni elastice remarcabile. Întrucît prezența tensiunilor elastice au drept consecință o frînare a mișcărilor de difuzie a carbonului și a azotului în ferită [10], aceste tensiuni vor reduce în jurul acestor particule predispoziția spre îmbătrînire în aceste oțeluri.

Îmbătrînirea oțelurilor cu conținut ridicat de carbon trebuie deci să fie mereu mai puțin remarcabilă (mai redusă) în comparație cu oțelu-

*) Posibilitatea ca Fe_3C să poată fi germene și pentru azotul dizolvat este admisă și de K ö s t e r. Vezi observația de la p. 365 a lucrării lui C. W e r t, *Acta Metallurgica*, vol. 2, mai 1954, p. 361.

rile cu conținut redus de carbon și cu fierul tehnic pur (fier Armco); și tendința spre îmbătrînire este mai mică. Rezultatele prezentate de Kazarnovski [6] confirmă această concluzie.

1.4. Pe baza concluziilor de mai sus ne propunem să prezentăm o explicație a rezultatelor lucrării lui Kazarnovski. În lucrare este vorba de îmbătrînirea oțelurilor deformate la rece cu un conținut de carbon de 0,6% și mai mult, unde deformarea a avut loc la toate probele prin încercări de tragere.

II. INTERPRETAREA REZULTATELOR EXPERIMENTALE DIN LUCRAREA LUI KAZARNOVSKI [6]

Pentru ușurarea continuării lucrării vom grupa mai întîi toate rezultatele și concluziile ce se desprind din lucrarea [6] în cîteva puncte, fără să neglijăm modul de prezentare original al autorului.

a) Caracterul procesului de îmbătrînire al oțelurilor cu conținut ridicat de carbon, după deformarea la rece (în continuare pe scurt — îmbătrînirea) este în principiu același ca la oțelurile cu conținut redus de carbon.

b) Călirea și revenirea la temperaturi joase scade tendința spre îmbătrînire atît a oțelurilor cu conținut redus de carbon cît și a oțelurilor cu conținut ridicat de carbon.

c) Procesele de îmbătrînire decurg atît în ferita liberă cît și în ferita care este conținută în perlită sau sorbită.

d) Cu creșterea deformației crește și efectul de îmbătrînire (după deformări de 8,4% scade rezilința cu 20%, după deformări de 10,8% cu 29%).

e) Efectul de îmbătrînire este mai mare la oțelurile cu conținut mai ridicat de carbon.

f) Schimbarea formei particulelor de carburi de la forma de plăcuțe la forma sferică (globulară) este însoțită de o puternică scădere a tendinței oțelurilor spre îmbătrînire.

g) În cazul carburilor sub formă de plăcuțe gradul lor de dispersie nu are influență asupra tendiței oțelurilor la îmbătrînire.

h) Îmbătrînirea oțelurilor cu conținut ridicat de carbon deformate la rece este „un proces reversibil". Ca atare, consideră Kazarnovski, faptul că oțelul care : 1. a fost călit de la 810—830 °C și revenit la 650°, 2. a fost deformat plastic, 3. a fost recălit și revenit exact în aceleași condiții ca la 1, prezintă iar aceleași valori ale rezilienței ca și înainte de deformare.

2.1. Primele două puncte, *a* și *b* se explică pe baza primei părți, din faptul că prin dizolvarea carburilor și nitrurilor sfărîmate și în consecință trecerea atomilor de carbon și azot în soluție solidă în ferită, rezultă un oțel cu conținut scăzut de carbon. În consecință mecanismul micro-

fizic, precum și toate legile fenomenului de îmbătrînire ale oțelurilor cu conținut ridicat de carbon, trebuie să corespundă cu cele ale oțelurilor cu conținut scăzut de carbon și cele ale fierului tehnic pur.

Atomii de carbon și azot deveniți liberi prin dizolvare vor trece în ferită ca atare, precum și în ferita din perlită și sorbită, întrucît pentru dizolvarea lor nu este determinantă mărimea domeniilor feritice, ci numai tipul rețelei cristaline care este în ambele cazuri același. De aceea au loc procesele de îmbătrînire în ambele genuri de ferită, lucru ce concordă cu punctul *c*.

2.2. Punctele *d* pînă la *g* se pot explica toate prin dependența gradului de sfărîmare al particulelor carbidice de mărimea deformării, numărul și forma lor geometrică. Cu cît va fi mai mare sfărîmarea particulelor prin deformare, cu atît va trece un număr mai mare de atomi de carbon prin dizolvarea în ferită în soluție solidă. Sfărîmarea va fi mai mare 1) la folosirea deformărilor mai mari și mai bruște (corespunde punctului *d*), 2) cu cît vor fi mai mari dimensiunile și numărul particulelor și deci cu cît conținutul de carbon în oțelul deformat va fi mai mare (corespunde punctului *e*), 3) în cazul particulelor cu formă colțuroasă — de plăcuțe, după cum se găsesc în perlită lamelară, care se sfărîmă la deformare mai ușor și mai mult decît particulele de formă sferică, după cum rezultă din teoria deformabilității materialelor rigide (corespunde punctului *f*) etc.

În toate cazurile amintite trebuie să apară o îmbătrînire mai pronunțată, fapt cu totul în concordanță cu rezultatele experimentale ale lui Kazarnovski în punctele *d* pînă la *g*.

2.3. Și ultimul punct *h*, adică „reversibilitatea", poate fi pus în legătură cu sfărîmarea și dizolvarea particulelor de carburi și nitruri.

Prin încălzirea pentru călire, în domeniul austenitic la temperaturi de 830°C, se realizează o dizolvare a tuturor particulelor de carburi și nitruri, fie că acestea au luat naștere la îmbătrînire sau au existat încă de la început, și prin revenire ne întoarcem la aceeași structură ca înainte de deformare. Întrucît condițiile tratamentului termic secundar sînt la fel ca înainte de deformare, vor apare particule de carburi și nitruri la fel în ce privește mărimea, repartiția și forma lor geometrică. Valorile rezilienței vor fi prin urmare aceleași.

Dacă K a z a r n o v s k i ar fi revenit la 650°C probele deformate fără să le călească nu ar fi obținut după toate probabilitățile „reversibilitatea" îmbătrînirii. El ar fi înlăturat astfel deformarea rețelei cristaline a feritei rezultată prin deformare, dar nu și distribuția și dimensiunea mai mică a carburilor, respectiv a nitrurilor datorite îmbătrînirii.

ÎNCHEIERE

Prezenta lucrare a avut drept obiect îmbătrînirea oțelurilor cu conținut ridicat de carbon după deformarea la rece și interpretarea rezultatelor lucrării lui K a z a r n o v s k i [6].

Toate legile și concluziile primei părți sînt în general valabile pentru toate fenomenele la care are loc o deformare plastică a cristalelor. De exemplu, ar trebui să se mențină valabilitatea și în cazul solicitărilor ciclice — oboseala — în decursul cărora după depășirea unui anumit număr minim de cicluri are loc o deformare plastică a cîtorva grăunți.

În cazul că această concluzie este justă atunci și solicitarea ciclică trebuie să provoace îmbătrînirea. Pe cît am putut constata noi, această problemă nu a fost studiată deocamdată.

Primită la redacție la data de 3 ianuarie 1960.

РАСТВОРЕНИЕ РАЗДРОБЛЕННЫХ КАРБИДОВ И НИТРИДОВ И СТАРЕНИЕ СТАЛЕЙ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ В ХОЛОДНОМ СОСТОЯНИИ

РЕЗЮМЕ

Из изменений удельных сопротивлений, измеренных при — 193°C [1]*, а также из результатов изучения с помощью электронного микроскопа [3] старения после деформации в холодном состоянии вытекает, что во время старения стали после деформации в холодном состоянии происходит растворение частиц углеродистых соединений, раздробленных при деформации [4], [5]. В результате этого явления атомы углерода переходят в феррит, в твердый раствор. В твердом растворе атомы углерода, и таким же образом атомы азота, потому что все сказанное об углеродистых соединениях относится и к азотистым, могут свободно двигаться по кристаллической решетке и могут таким образом вызвать явления старения. Из результатов этой работы явствует, что это является причиной того, что как стали с высоким содержанием, так и стали с пониженным содержанием углерода, стареют после деформации в холодном состоянии.

Работа разделена на две части. В первой выведены общие законы старения сталей с высоким содержанием углерода по аналогии со старением сталей с пониженным содержанием углерода. Во второй части поясняются результаты экспериментальных работ [6], в которых констатировалось старение сталей с повышенным содержанием углерода после деформации в холодном состоянии.

*) Разработка и уточнение опытных результатов вышеуказанной работы даны в [2].

DISSOLUTION DES CARBURES ET NITRURES BROYÉS ET LE VIEILLISSEMENT DES ACIERS À TENEUR ÉLEVÉE EN CARBONE DÉFORMÉS À FROID

RÉSUMÉ

Les variations des résistivités électriques mesurées à — 193°C [1]*), ainsi que les résultats de l'étude du vieillissement après déformation à froid, à l'aide du microscope électronique [3], font ressortir que pendant le vieillissement après déformation à froid, se produit une dissolution des particules de carbures broyés pendant la déformation [4], [5], ce qui entraîne le passage des atomes de carbone de la ferrite dans la solution solide.

Dans la solution solide, les atomes de carbone — et d'une manière analogue, ceux d'azote, car tout ce qui a été dit pour les carbures s'applique également aux nitrures — peuvent se déplacer librement à travers le réseau des cristaux et, par conséquent, peuvent provoquer des phénomènes de vieillissement.

Il résulte du présent mémoire que tout cela constitue la cause du vieillissement des aciers à teneur élevée ou même réduite de carbone, après déformation à froid.

L'article est divisé en deux parties : dans la première, on établit les lois générales du vieillissement des aciers à haute teneur de carbone, par analogie au vieillissement des aciers à teneur réduite de carbone, tandis que la seconde partie contient l'explication des résultats expérimentaux de l'ouvrage [6] concernant le vieillissement des aciers riches en carbone, après déformation à froid.

BIBLIOGRAFIE

1. BENĚS F., Comunicare personală.
2. BUNIN K. P., Aliajele fier-carbon, Moskva, 1947.
3. HEMPEL M., Intern. Conf. on Fatigue of Metals, London, 1956.
4. В. С. ИВАНОВА, Доклады Акад. Наук СССР, *114*, 537 (1957).
5. KAZARNOVSKI D. S., Journ. techn. Phys. U.S.S.R., *24* 1636 (1954).
6. MAŠÍN A, HAVEL V., Czech. Journ. Phys., *6*, 269 (1956).
7. MAŠÍN A., BAKALÍKOVÁ O., Studii și cercetări de metalurgie, *3* (1960) (sub tipar).
8. MOTT N. F., NABARRO F. R. N., Proc. Phys. Soc., *52*, 86 (1940).
9. NABARRO F. R. N., Proc. Phys. Soc., *52*, 90 (1940), Proc. Royal Soc., A *175*, 519 (1940).
10. WILLIAMS E. W., O'Neil H., J. Iron Steel Inst., *177*, 22 (1954).
11. VONGLER R., Hutnické listy, *12*, 50 (1957).

*) La mise en valeur et l'interprétation précise des résultats expérimentaux de l'ouvrage cité sont présentées en [2].

CONTRIBUȚII LA PUNEREA ÎN EVIDENȚĂ A DISLOCAȚIILOR ÎN MONOCRISTALE DE SILICIU

DE

V. RITTENBERG și I. SCHITEANU

1. INTRODUCERE

Noțiunea de dislocație a fost introdusă în fizica corpului solid de către Taylor, Orowan și Polany pentru a explica discrepanța între valorile teoretice și cele experimentale ale limitei de elasticitate [1], [2]. Ulterior, F. C. Frank [3] a stabilit că dislocațiile elicoidale joacă un rol hotărîtor în procesele de creștere ale cristalelor din vapori suprasaturați.

Dezvoltarea în ultimii ani a studiului materialelor semiconductoare, în special a germaniului și siliciului, a dus la concluzia că dislocațiile influențează multe din proprietățile fizice ale acestor materiale, cum ar fi: durata de viață și mobilitatea purtătorilor de sarcină, difuzia impurităților, solubilitatea etc. Aceste mărimi determinînd caracteristicele dispozitivelor semiconductoare, a apărut necesitatea stabilirii unor metode precise și simple pentru determinarea densității dislocațiilor, atît pentru controlul procesului tehnologic cît și pentru cercetările științifice. Expunerea diferitelor metode pentru punerea în evidență (revelarea) dislocațiilor, dintre care enumerăm pe cele mai importante cum ar fi: studiul cu ajutorul razelor X, decorarea cu impurități puternic absorbante în înfraroșu și coroziunea cu agenți adecuați, se poate găsi în articolul bibliografic al lui A. R. Weil [4]. Metoda coroziunii, deși nu este cea mai sigură, prezintă marele avantaj al simplității și de aceea este folosită astăzi intens ca metodă de control în industria materialelor semiconductoare.

2. REVELAREA DISLOCAȚIILOR PRIN COROZIUNE

La coroziunea suprafeței unui cristal, regiunea perturbată din vecinătatea intersecției liniei de dislocație cu suprafața considerată, determină o creștere locală a vitezei de atac și de aci formarea unei gropițe ce poate

fi observată la microscopul metalografic [5], [6]. În figura 1 este reprezentată schematic o astfel de gropiță de coroziune.

Pentru a putea folosi metoda coroziunii în scopul revelării dislocațiilor, în cazul fiecărui corodant în parte, se pun următoarele probleme:

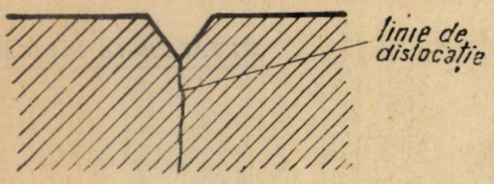


Fig. 1. — Reprezentarea schematică a unei gropițe de coroziune.

1. Dacă gropițele de coroziune observate corespund într-adevăr numai intersecțiilor unor linii de dislocație cu suprafața, sau pot apare și din alte cauze.

2. Care trebuie să fie mărimea zonei perturbate și ce înclinare față de normala la suprafață trebuie să prezinte linia de dislocație, pentru ca să apară gropița de coroziune.

3. Care trebuie să fie orientarea suprafeței cristalului pentru ca să poată fi revelate dislocațiile.

4. Care este efectul impurităților precipitate de-a lungul liniei de dislocație asupra procesului de coroziune.

5. Ce tipuri de dislocație sînt puse în evidență.

6. Cum variază numărul dislocațiilor observate cu durata coroziunii.

7. În ce raport se găsește numărul dislocațiilor revelate cu cel determinat cu ajutorul altor corodanți sau prin alte metode.

În cazul corodantului N. C. Dash [7], [8], [9] folosit pentru a pune în evidență dislocațiile din monocristalele de siliciu, diverși autori au răspuns la o parte din problemele enumerate. Prin decorarea dislocațiilor cu atomi de cupru s-a stabilit [7], că fiecare linie de dislocație determină o gropiță de coroziune independent de orientarea suprafeței cristalului, propoziținea inversă nefiind adevărată. Este probabil că se revelează atît dislocații de tip pană cît și elicoidale. Studiind efectul tratamentului termic asupra monocristalelor de siliciu obținute prin metoda tragerii din creuzet, R. A. Logan și J. Peters [10] au arătat că prezența oxigenului în siliciu determină scăderea numărului dislocațiilor revelate.

În cele ce urmează, se va arăta că durata de coroziune nu influențează măsurătorile și că s-au observat linii de dislocație care făceau cu normala la suprafață un unghi de aproximativ 75°.

3. MODUL DE LUCRU

Experiențele au fost efectuate pe plăcuțe de siliciu cu un diametru de 8 mm și o grosime de 3 mm tăiate perpendicular pe axa monocristalului. Monocristalul a fost obținut prin metoda topirii zonare, fără creuzet, în vid, astfel că prezența oxigenului era exclusă [11]. Rezistivitatea medie a plăcuțelor a fost de 0,3 ohm cm. Plăcuțele au fost șlefuite cu carborund 600 și apoi lustruite timp de 100 secunde în CP4 (3 părți HF concentrație 48%, 5 părți HNO_3, 3 părți CH_3COOH glacial și 2 picături de Br). Coro-

ziunea propriu-zisă cu corodantul Dash (1 parte HF concentrație 48%, 3 părți HNO_3, 12 părți CH_3COOH glacial) a fost efectuată într-o capsulă de teflon la temperatura camerei. Aspectul suprafeței cristalului, corodate timp de 6 ore, se poate vedea în figura 2.

Fig. 2. — Gropițe de coroziune pe suprafața unui monocristal de siliciu atacat timp de șase ore cu corodantul Dash (mărire 1 000×).

Pentru a putea urmări efectul duratei de coroziune asupra numărului dislocațiilor revelate, după fiecare corodare s-au măsurat diametrele a cel puțin 150 gropițe. În vederea obținerii unei imagini mai complete asupra formei gropițelor de coroziune, s-a aplicat pe suprafața cristalului un strat de colodiu, după cum se poate vedea schematic în figura 3.

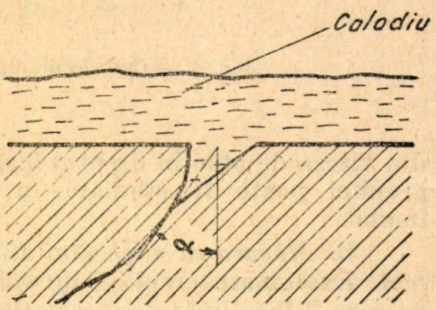


Fig. 3. — Reprezentarea schematică a stratului de colodiu depus pe suprafața monocristalului de siliciu.
α — unghiul dintre normala la suprafață și linia de dislocație.

4. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚIA LOR

a. *Influența duratei de coroziune asupra formei gropițelor.* Pentru fiecare durată de coroziune experimentată s-a făcut un studiu statistic al distribuției pe diametre a gropițelor. Rezultatul experiențelor se poate urmări în figura 4, unde este reprezentată curba de distribuție a gropițelor pe diametre pentru patru durate de coroziune.

După cum reiese din figura 4 curbele de distribuție sînt în formă de clopot îngust, prezentînd un prag bine definit atît în domeniul diametrelor mari cît și domeniul diametrelor mici. Acest clopot se deplasează o dată cu creșterea duratei de coroziune spre diametrele mari. Existența pragului în domeniul diametrelor mici indică că numărul dislocațiilor puse în evidență nu este influențat de durata de coroziune.

Forma îngustă a clopotului duce la ideia existenţei unor condiţii critice de formare a unui început de gropiţă. Formarea gropiţei odată amorsată, dezvoltarea ei ulterioară are loc independent de condiţiile de amorsare. Precizarea condiţiilor critice de amorsare a formării gropiţei va face obiectul unui alt articol.

Este interesant de menţionat că viteza de coroziune pe frontul cristalului, determinată din pierderea de greutate, este de ordinul a 10%

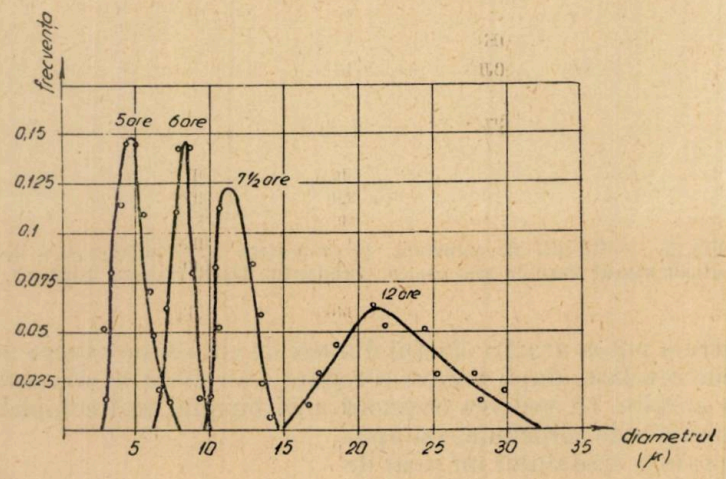


Fig. 4. — Curbele de distribuţie a gropiţelor pe diametre.

din viteza de atac în dreptul dislocaţiei, astfel că cinetica variaţiei formei gropiţei poate fi studiată în bună aproximaţie considerînd frontul imobil.

b. *Măsurarea unghiului dintre linia de dislocaţie şi normala la suprafaţă*. Examinarea replicei de colodiu a permis determinarea unghiului α pe care îl face linia de dislocaţie cu normala la suprafaţă. Au fost găsite dislocaţii pentru care α a fost de 75°.

5. CONCLUZII

Experienţele efectuate au dus la concluzia că numărul dislocaţiilor revelate cu ajutorul corodantului Dash nu este influenţat de durata de coroziune. S-au găsit gropiţe de coroziune pentru care unghiul dintre linia de dislocaţie şi normala la suprafaţă era de 75°.

Primită la redacţie la data de 1 martie 1960.

ИССЛЕДОВАНИЯ, СПОСОБСТВУЮЩИЕ ВЫЯВЛЕНИЮ ДИСЛОКАЦИЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

РЕЗЮМЕ

Описываются главные свойства реактивов, используемых в технике выявления дислокаций. Показано, что для травителя Дэша продолжительность коррозии не влияет на количество выявленных дислокаций. Обнаружены дислокации, в которых угол между нормалями к поверхности и линией дислокации был в 75°.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Схематическое изображение выемки коррозии.

Рис. 2. — Выемки коррозии на поверхности монокристалла кремния, подвергнутого в течение шести часов действию травителя Дэша (увеличение в 1000 раз).

Рис. 3. — Схематическое изображение слоя коллодия, нанесенного на поверхность монокристалла кремния. α — угол между нормалью к поверхности и линией дислокации.

Рис. 4. — Кривые распределения выемок на диаметре.

CONTRIBUTION À LA MISE EN ÉVIDENCE DES DISLOCATIONS DANS LES MONOCRISTAUX DE SILICIUM

RÉSUMÉ

On décrit les principales propriétés des réactifs utilisés dans la technique de révélation des dislocations et on fait ressortir que pour le corrodant Dash la durée de corrosion n'influe pas sur le nombre des dislocations mises en évidence. On a révélé des dislocations dont l'angle entre les normales à la surface et à la ligne de dislocation était de 75°.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Représentation schématique d'une piqûre de corrosion.

Fig. 2. — Piqûres de corrosion sur la surface d'un monocristal de silicium après une attaque de six heures par le corrodant Dash (1 000 ×).

Fig. 3. — Représentation schématique de la couche de collodion déposée à la surface du monocristal de silicium. α — angle entre la normale à la surface et la ligne de dislocation.

Fig. 4. — Les courbes de distribution des piqûres suivant les diamètres.

BIBLIOGRAFIE

1. A. M. COTRELL, Progr. Metal. Phys., *1*, 77 (1949).
2. F. NABARRO, Advances in Physics, *1*, 271 (1952).
3. F. C. FRANK, Advances in Physics, *1*, 91 (1952).

4. A. R. WEIL, Journal de Physique et le Radium, *20*, 712 (1959).
5. W. DEKEYSER, S. AMELINCK, *Les dislocations et la croissance des cristaux*. Masson, Paris, 1955, cap. VII.
6. N. CABRERA, J. Chem. Phys., *53*, 675 (1956).
7. N. C. DASH, J. Appl. Phys., *27*, 1193 (1956).
8. — J. Appl. Phys., *30*, 459 (1959).
9. P. J. HOLMES, The Ist. of Electr. Eng. Intern. Convention and Assoc. Semiconductor Devices 21—27 May 1959, Ref. 2941.
10. R. A. LOGAN, J. PETERS, J. Appl. Phys., *28*, 1419 (1957).
11. C. S. FULLER, R. A. LOGAN, J. Appl. Phys., *28* 1427 (1957).

ECHILIBRELE TERMICE ALE SISTEMULUI $MgO—3CaO \cdot SiO_2—2CaO \cdot SiO_2—3CaO \cdot Al_2O_3—4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ CU APLICAȚII LA MECANISMUL REACȚIILOR REFRACTARELOR DOLOMITE STABILIZATE

DE

ȘERBAN SOLACOLU*)

1. GENERALITĂȚI

Refractarele dolomite sînt mase cu conținut de periclas aparținînd sistemului polinar $CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3—Fe_2O_3—SiO_2$.

În sistemul cuaternar $MgO—CaO—Al_2O_3—SiO_2$ (fig. 1) se dezvoltă 8 tetraedrii de parageneze fazale, care îndeplinesc această condiție și anume**)

I $MgO—MA—M_2S—CMS$, IV $MagO—MA—CA—C_2S$,
II $MgO—MA—CMS—C_3MS_2$, V $MgO—CA—C_5A_3—C_2S$,
III $MgO—MA—C_3MS_2—C_2S$, VI $MgO—C_5A_3—C_3A—C_2S$,
VII $MgO—C_3A—C_2S—C_3S$,
VIII $MgO—CaO—C_3A—C_3S$.

Paragenezele fazale I—III grupează refractarele magnezite propriu-zise caracterizate printr-un conținut mic de CaO; relațiile lor de echilibre termice le-am tratat în una din lucrările noastre anterioare [1].

Paragenezele fazale IV—VI grupează refractarele dolomite nestabilizate; ele au ca component ortosilicatul de calciu (C_2S), care datorită transformării polimorfe cu mărire de volum $\beta—C_2S \overset{625^\circ}{\rightleftarrows} \gamma—C_2S$, cauzează instabilitatea termică.

Parageneza fazală VIII grupează mase cu conținut de CaO liber, care prin hidratare, dă asemenea produse instabile.

---

*) Institutul politehnic, București, Laboratorul chimia fizică a silicaților.

**) Notații prescurtate M = MgO, C = CaO, A = Al_2O_3, F = Fe_2O_3, S = SiO_2.

Parageneza fazală VII $MgO-C_3A-C_2S-C_3S$ este singura în care se pot găsi produse termostabile şi în care se plasează refractarele *dolomite stabilizate*, cu condiţia ca combinaţia calcei să se facă cu maxim de C_3S

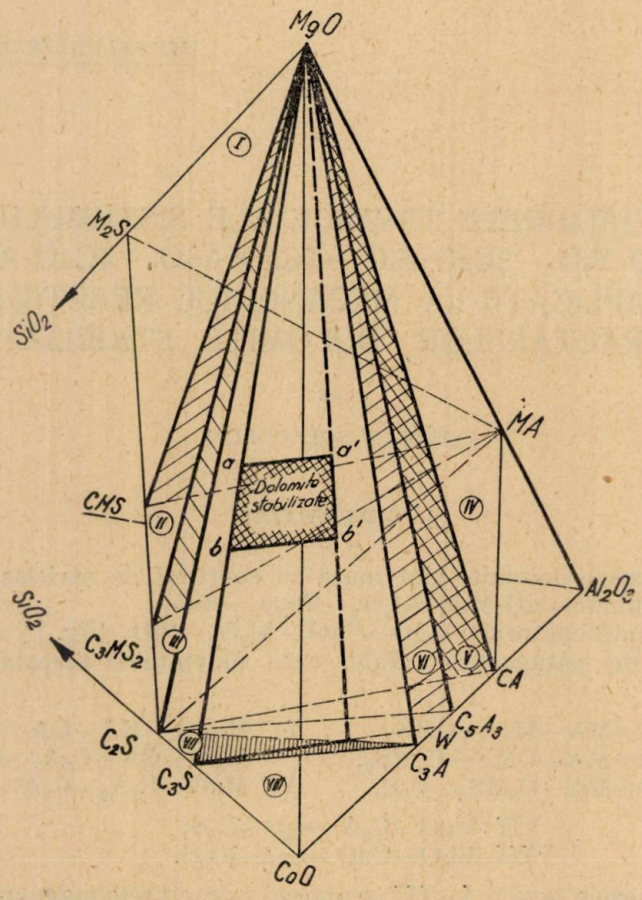


Fig. 1. — Paragenezele fazale a refractarelor magnezite şi dolomite în sistemul $MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$.

şi minim de C_2S şi să nu existe CaO liber, cunoscut fiind că C_2S şi CaO sînt factorii instabilităţii.

Cele 8 parageneze fazale se recunosc după raportul molar sub care CaO se găseşte combinat; în tabela 1 se dau limitele de saturare, ţinînd seama şi de prezenţa Fe_2O_3.

Pentru o mai exactă incadrare a refractarelor dolomite stabilizate în cadrul paragenezei $MgO-C_3A-C_2S-C_3S-C_4AF$ (ţinînd seama de condiţia pusă ca combinaţia calcei să se facă cu maxim de C_3S şi minim de

C_2S, fără prezență de CaO liber), ne vom referi la sistemul $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$ studiat de F. L e a și T. P a r k e r [2]. S-a arătat că limita maximă de saturare de calce nu este planul C_3S-C_3A C_4AF, ci planul care trece prin C_3S — peritecticul G_1-C_4AF (fig. 2). Maselor cu un conținut de CaO

Tabela 1

Caracterizarea paragenezelor fazale la refractarele magnezite și dolomite

Paragineze	Limita saturării CaO
Magnezite	
I. $MgO-MA-M_2S-CMS-(MF)$	$0 < CaO < 0{,}93\ SiO_2$
II. $MgO-MA-CMS-C_3MS_2-(MF)$	$0{,}93\ SiO_2 < CaO < 1{,}4\ SiO_2$
III. $MgO-MA-C_3MS_2-C_2S-(MF)$	$1{,}4\ SiO_2 < CaO < 1{,}86\ SiO_2$
Dolomite	
IV. $MgO-MA-CA-C_2S-(C_4AF)$	$1{,}86\ SiO_2 < CaO < 1{,}86\ SiO_2 + 0{,}55\ Al_2O_3 + 1{,}05\ Fe_2O_3$
V. $MgO-CA-C_5A_3-C_2S-(C_4AF)$	$1{,}86\ SiO_2 + 0{,}55\ Al_2O_3 + 1{,}05\ Fe_2O_3 < CaO < 1{,}86\ SiO_2 + 0{,}91\ Al_2O_3 + 0{,}8\ Fe_2O_3$
VI. $MgO-C_5A_3-C_3A-C_2S-(C_4AF)$	$1{,}86\ SiO_2 + 0{,}91\ Al_2O_3 + 0{,}8\ Fe_2O_3 < CaO < 1{,}86\ SiO_2 + 1{,}65\ Al_2O_3 + 0{,}35\ Fe_2O_3$
VII. $MgO-C_3A-C_2S-C_3S-(C_4AF)$	$1{,}86\ SiO_2 + 1{,}65\ Al_2O_3 + 0{,}35\ Fe_2O_3 < CaO < 2{,}8\ SiO_2 + 1{,}65\ Al_2O_3 + 0{,}35\ Fe_2O_3$
VIII. $MgO-C_3A-C_3S-CaO-(C_4AF)$	$2{,}8\ SiO_2 + 1{,}65\ Al_2O_3 + 0{,}35\ Fe_2O_3 < CaO$

ce depășește această limită au ca faze de echilibru termic $C_3S+CaO+$liq. și numai prin răcire lentă are loc resorbția CaO în lichidul peritectic, ceea ce însă în condițiile tehnice de ardere nu se întîmplă. Planul limită de saturare de calce se sprijină pe muchia $CaO-Al_2O_3$ a sistemului, în punctul W, care core punde raportului molar $CaO/Al_2O_3 \approx 2/1$. Planul limită de saturare maximă de calce a refractarelor dolomite stabilizate este definit de relația

$$CaO = 2{,}8 \times \%\, SiO_2 + 1{,}1 \times \%\, Al_2O_3 + 0{,}7 \times \%\, Fe_2O_3 \qquad (1)$$

O relație analoagă privind saturarea calcei la refractarele dolomite stabilizate este dată de P. B u d n i c o v [3].

Examinînd parageneza VII din sistemul $MaO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (fig. 1) s-a trasat planul C_3S — $W-MgO$, în care se situează refractarele dolomite stabilizate. Conținutul de MgO în produsele tehnice variază

între 30—40%, de unde rezultă că locul refractarelor dolomite stabilizate tehnice este determinat prin zona *a a' b b'*.

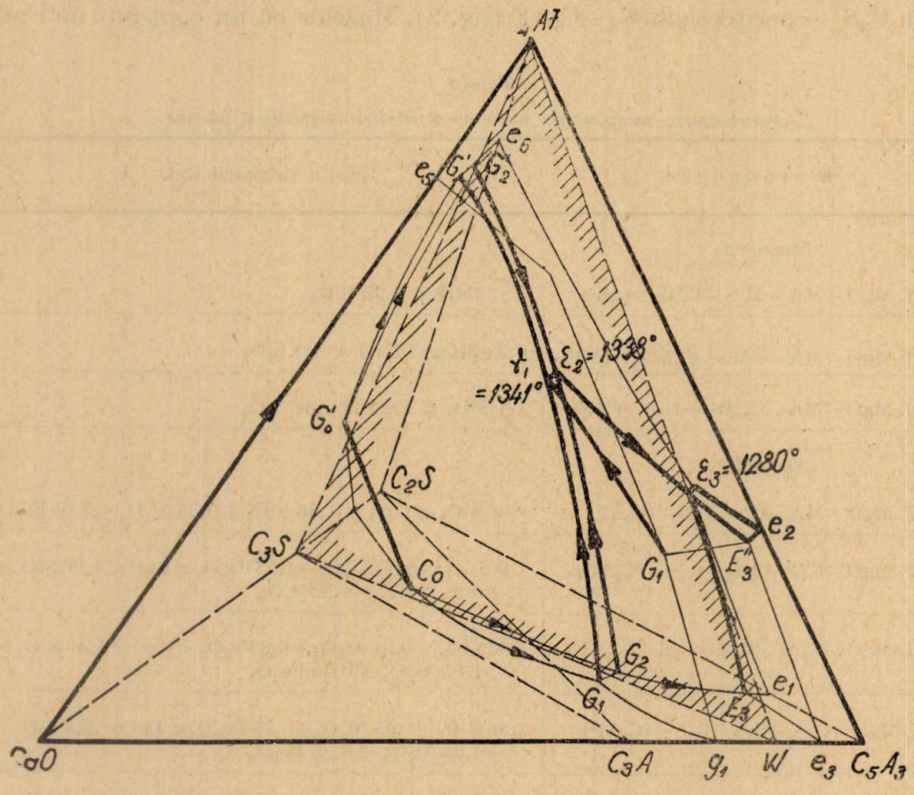


Fig. 2. — Planul limită de saturare maximă a calcei în sistemul C_3S — C_2S — C_3A — C_4AF.

2. ECHILIBRELE TERMICE ÎN CADRUL SISTEMULUI MgO—C_3S—C_2S—C_3A—C_4AF

Echilibrele termice ale sistemului CaO—MgO—Al_2O_3 — SiO_2 sînt parțial studiate în lucrările lui E. Jänecke [4] și H. Mc Murdie și H. Insley [5]. Tratarea echilibrelor termice la dolomitele stabilizate în cadrul acestui sistem cuaternar, nu o găsim satisfăcătoare, deoarece conținutul lor de Fe_2O_3 joacă un rol important. De aceea ne-am văzut obligați, a ataca problema în cadrul sistemului de 5 componenți CaO—MgO—Al_2O_3—F_2O_3—SiO_2.

Tratarea echilibrelor termice în cadrul general al unui sistem de 5 componenți este greu abordabilă. Pentru ca un atare studiu să fie abordabil, trebuie să se recurgă la unele simplificări, cu condiția ca aceasta să ducă la rezultate exacte.

Un atare caz îl întîlnim la dolomitele stabilizate, unde s-a văzut că saturarea de calce condiționează un anumit raport molar a 4 componenți CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, dat de planul C_3S-W-C_4AF (fig. 2) și că acest plan se suprapune cu o suprafață eutectică cuaternară. În acest caz, studiul sistemului cu 5 componenți $MgO-C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$ se reduce la studiul pseudo istemului cuaternar $MgO-C_3S-W-C_4AF$. Avînd în vedere particularitățile cazului ce tratăm, s-a văzut posibilitatea a restrînge sistemul de 5 componenți la o secțiune cuaternară. În această secțiune prin sistemul de 5 componenți, ne-am propus a studia numai acele elemente, care sînt necesare la rezolvarea problemei echilibrelor termice la dolomitele stabilizate.

La studiul pseudosistemului $MgO-C_3S-W-C_4AF$, s-a plecat de la suprafața eutectică cuaternară $G_0G_2G_0'G_2'\varepsilon_2$ (fig. 2). Prin adăugare de

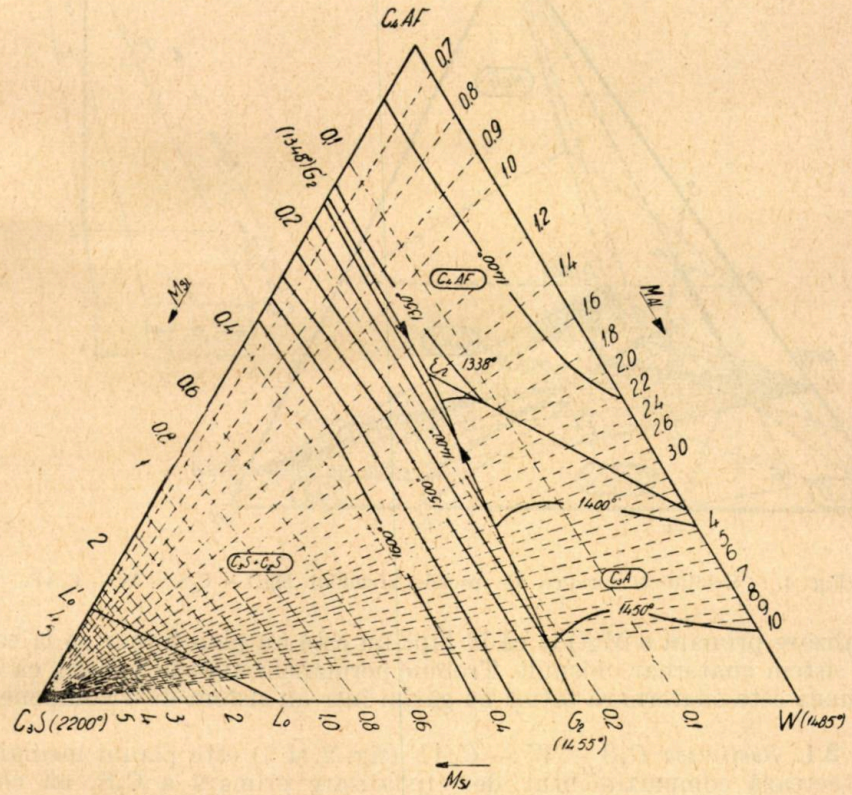


Fig. 3. — Izotermele în secțiunea C_3S-W-C_4AF.

MgO, derivă o suprafață eutectică de 5 componenți (MgO, CaO, Al_2O_3 Fe_2O_3, SiO_2) care delimitează compartimentul de cristalizare primară a MgO.

Reprezentarea aleasă pentru sistemul de 5 componenți prezintă dificultăți; astfel, la interpretarea echilibrelor termice, nu trebuie pierdut din vedere, că în secțiunea tetraedrică $MgO-C_3S-W-C_4AF$, planul bazal C_3S-W-C_4AF, în porțiunea care interesează $L_0\ L'_0\ G_2\ G'_2\ \varepsilon_2$ (fig. 3) reprezintă o suprafață eutectică cuaternară, față de care s-a stabilit o suprafață eutectică de 5 componenți care delimitează compartimentul de

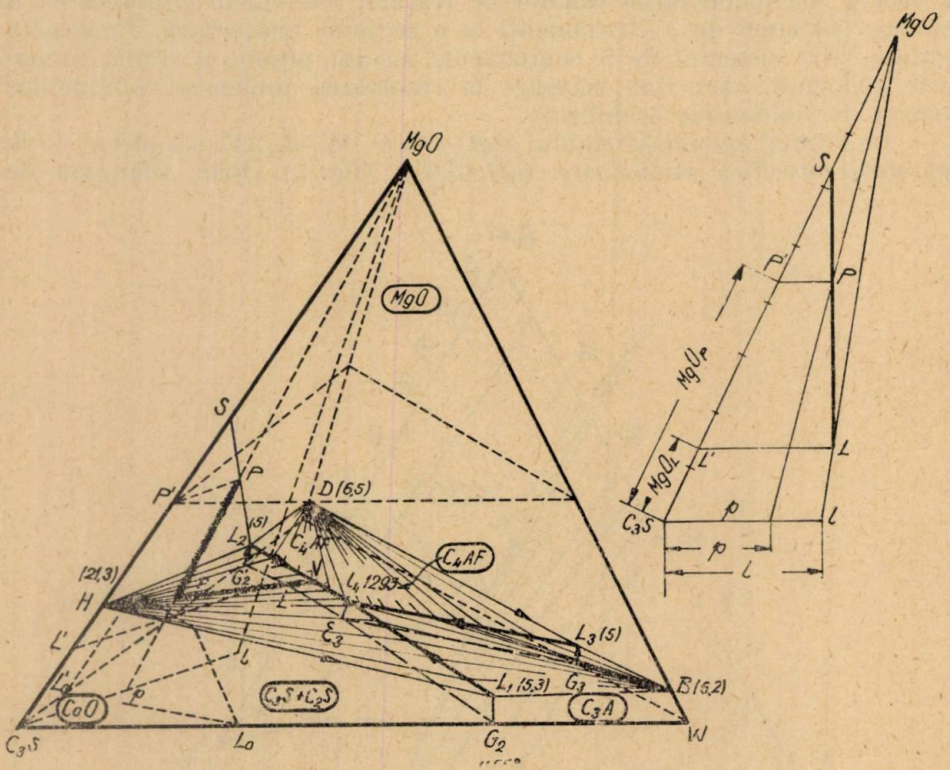


Fig. 4. — Echilibrele termice ale pseudosistemului MgO — C_3S — W — C_4AF.

cristalizare primară a MgO și că în fapt nu este un plan ternar ca la cazul unui sistem cuaternar obișnuit. Trebuie permanent avut în vedere, că deși secțiunea este cuaternară totuși ne găsim într-un sistem de 5 componenți.

2.1. *Secțiunea C_3S — W — C_4AF* (fig. 2 și 3) este planul median ce intersectează compartimentul de cristalizare primară a C_3S, cu configurație foarte îngustă, din diagrama lui F. Lea și T. Parcker [2]. El cuprinde punctele $G_2, G'_2, G_3, L_0, L'_1\varepsilon_2$, care sînt specificate în tabela 2. Curbele izoterme în această secțiune sînt de asemenea prezentate în diagramă. Pe zona $L_0\ L'_0\ G_2\ G'_2\ \varepsilon_2$ acest plan median se confundă cu suprafața eutectică cuaternară care separă compartimentele C_3S și C_2S, iar topiturile din această zonă stau în echilibru cu $C_3S + C_2S$ + liq.

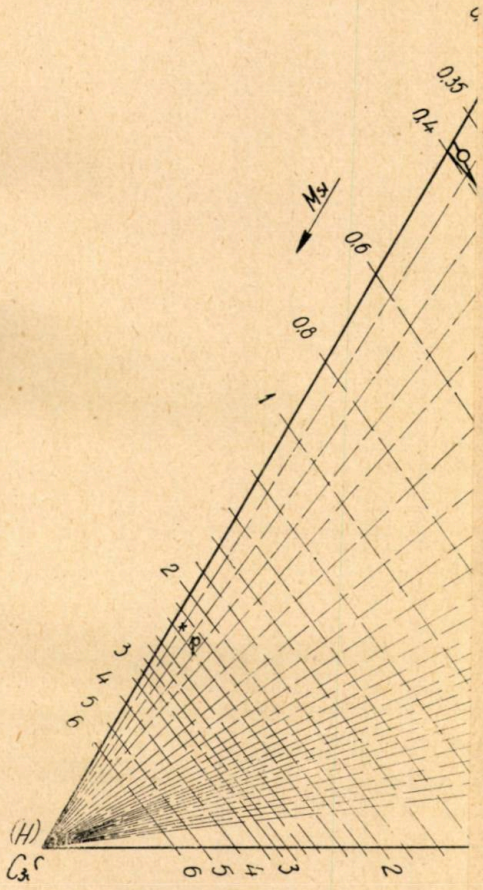


Fig. 5. — Suprafața eutectică a pseudos

——————— Izot

2.2. *Secțiunea $C_3S-W-MgO$* (fig. 4) cuprinde punctele B, H, L_1, iar compozițiile și temperaturile lor de fuziune sînt specificate în tabela 2. Se găsește o concordanță în ceea ce privește punctul B cu studiul mai vechi al lui Rankin și Mervin [6]; punctul H și L_1 concordă cu cele din studiul lui Mc. Murdie și Insley [5] și W. Hansen [7].

2.3. *Secțiunea $C_4AF-W-MgO$* cuprinde punctele B, D, L_3; compozițiile și temperaturile lor de fuziune sînt de asemenea specificate în tabelul 2. În ceea ce privește punctul D, el este în concordanță cu datele lui Mc. Murdie și Insley [8].

2.4. *Secțiunea $C_3S-C_4AF-MgO$*, în afară de punctele deja menționate, mai cuprinde punctul L_2 a cărei compoziție este dată în tabela 2.

Tabela 2

Puncte ale pseudosistemului Mg – C_3S – W – C_4AF

Secțiunea		MgO %	CaO %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	SiO_2 %	Temperatura fuziune °C
C_3S – W – C_4AF	G_2	–	58,3	33,0	–	8,7	1 455°
	G_2'	–	49,6	18,4	29,0	3,0	1 348°
	G_3	–	51,7	39,4	9,9	–	1 395°
	ε_2	–	54,8	22,7	16,5	6,0	1 338°
	L_0	–	67,5	14,4	–	18,1	
	L_0'	–	69,6	3,0	4,8	22,6	
MgO – W – C_3S	B	6,2	50,8	43,0	–	–	1 410°
	H	21,3	57,9	–	–	20,8	
	L_1	5,3	55,2	31,3	–	8,2	1 375°
MgO – W – C_4AF	D	6,5	43,2	19,6	30,7	–	1 348°
	L_3	5,0	49,2	37,4	8,4	–	
MgO – C_3S – C_4AF	L_2	5,0	47,2	17,4	27,6	2,8	
MgO – C_3S – W – C_4AF	L_4	5,5	51,8	21,3	15,6	5,8	1 295°

2.5. *Secțiunea $C_3S-W-C_4AF-MgO$* în pseudosistemul nostru se dezvoltă o suprafață eutectică de 5 componenți, care coboară din punctele B, D, H în punctul L_4 (eutectic de 5 componenți). Compoziția și temperatura de fuziune a punctului L_4 sînt indicate în tabela 2. Punctul L_4, găsit de noi, este foarte apropiat de observațiile lui R. Bogue [9]. Este de observat că suprafața eutectică se situează foarte apropiat de planul bazal C_3S-W-C_4AF; topiturile de pe această suprafață au un conținut de numai cîteva procente de MgO. Un studiu detaliat al suprafeței eutectice de 5 componenți și anume panta $H\,L_1\,L_3\,L_4$, este redat în figura 5, făcîndu-se proiecția conică a suprafeței eutectice pe planul bazal C_3S-W-C_4AF față de vîrful MgO. În proiecție conică s-au trasat două șiruri de curbe

și anume : curbele izoterme a suprafeței eutectice proiectate conic pe planul bazal și curbele de conținut de MgO a suprafeței eutectice proiectate conic pe planul bazal. Oricărui punct de pe suprafața eutectică, proiectat conic pe planul bazal, i se poate cunoaște atît temperatura de fuziune, cît și conținutul de MgO.

3. ECHILIBRELE TERMICE LA ARDEREA REFRACTARELOR DOLOMITE STABILIZATE

3.1. *Procesul de solidificare și fuziune.* Procesul de solidificare a unei topituri (P) decurge după cum urmează : (fig. 4). Cristalizează primar MgO, care stă în echilibru cu topiturile de pe linie Pr ; traseul Pr se construiește unind punctul (P) cu vîrful MgO, dreapta intersectînd suprafața eutectică în punctul (r). De la temperatura corespunzînd topiturii (r) cristalizează secundar MgO + C_3S + C_2S, care stau în echilibru cu topiturile de pe linia rv ; traseul rv este determinat de dreapta care unește punctul (r) cu (H), pînă la intersecția curbei eutectice L_2L_4, în punctul (v). De la temperatura corespunzînd topiturii (v), cristalizează terțiar MgO + C_3S + C_2S + C_4AF, care stau în echilibru cu topiturile de pe curba eutectică L_2L_4 ; traseul de solidificare se găsește de-a lungul acestui eutectic. La temperatura corespunzînd eutecticului L_4 solidifică MgO + C_3S + C_2S + C_4AF + C_3A, punctul fiind invariant pînă la epuizarea lichidului.

Procesul de fuziune este reciproc celui de solidificare și echilibrele de fuziune se deplasează pe același traseu. La temperatura de 1 295°C, corespunzînd eutecticului L_4, apare o primă topitură, a cărei compoziție este cea a punctului L_4. Cu ridicarea temperaturii faza lichidă se modifică pe traseul L_4v, de-a lungul căreia topitura stă în echilibru cu MgO + C_3S + C_2S + C_4AF. Prin ridicarea mai departe a temperaturii, faza lichidă se modifică pe traseul vr, cînd topitura se termină la temperatura de ardere t_x^0 , faza lichidă găsindu-se în punctul (L) situat la intersecția izotermei t_x^0 a suprafeței eutectice de 5 componenți cu dreapta vr. Faza lichidă în echilibru la temperatura de ardere t_x^0 are compoziția corespunzînd punctului (L).

3.2. *Relații cantitative ale echilibrelor termice.* Pentru a exprima cantitativ relația de echilibru termic la temperatura de ardere t_x^0, s-a făcut proiecția conică pe planul bazal C_3S-W-C_4AF, față de vîrful MgO, a punctelor masei (P) și a lichidului în echilibru (L) ; aceste proiecții sînt în (p) respectiv (l). Dacă la temperatura t_x^0 masa (P) stă în echilibru cu topitura (L) și fazele solide (S), atunci aplicînd regula pîrghiei (fig. 4) rezultă că cantitatea de fază lichidă este

$$\text{Lic}_{lx}^{0} = \frac{SP}{SL}100.$$

Din triunghiurile asemenea rezultate din construcția grafică se deduce

$$\frac{SP}{SL} = \frac{PP'}{LL'} ; \frac{PP'}{p} = \frac{100 - \text{MgO}_P}{100} ; \frac{LL'}{l} = \frac{100 - \text{MgO}_L}{100}.$$

Făcînd substituirile rezultă

$$\mathrm{Lic}^{0}_{lx} = \frac{(100 - \mathrm{MgO}_P)}{(100 - \mathrm{MgO}_L)} \cdot \frac{l}{p} \cdot 100, \qquad (2)$$

în care MgO_P este conținutul % MgO a masei (P) și MgO_L este conținutul % MgO a fazei lichide; p și l sînt distanțele punctelor (p) și (l) față de vîrful C_3S, măsurate în planul bazal.

Cantitatea de faze solide alcătuite din $MgO + C_3S + C_2S$ este dată de relația

$$\mathrm{Solid}\ t^{0}_{x} = \left[1 - \frac{(100 - \mathrm{MgO}_P)}{(100 - \mathrm{MgO}_L)} \cdot \frac{p}{l}\right] \cdot 100. \qquad (3)$$

Relațiile cantitative ale echilibrului termic astfel stabilite, permit să se determine grafic, proporțiile fazelor lichide și solide care stau în echilibru, la oricare din temperaturile la care se găsește refractara, fie în procesul de fabricație, fie în timpul serviciului. Pentru a folosi în acest scop diagrama figurii 5, este necesar să se exprime compozițiile punctelor (P) și (L) într-un sistem modular anume ales, care să ușureze construcțiile grafice.

4. SISTEMUL MODULAR LA REFRACTARELE DOLOMITE STABILIZATE

Baza geometrică a sistemului modular propus de noi, este reprezentarea proiectivă conică a punctelor din sistemul $MgO - C_3S - W - C_4AF$; el este analog celuia pe care într-o lucrare anterioară [1] l-am preconizat pentru refractarele magnezite. Sistemul modular propus este strîns legat de relațiile de parageneză fazale și de constituția mineralogică a produselor.

4.1. *Suprasaturarea de magnezie* S_M este cantitatea de MgO liber în surplus, față de MgO ce se găsește legat ca compuși chimici. Relațiile de parageneză la refractarele dolomitice, arată că întreaga cantitate de MgO se găsește necombinată și deci

$$S_M = \%\,\mathrm{MgO}. \qquad (4)$$

Locul geometric al maselor cu egală suprasaturare de MgO în tetraedrul $C_3S - W - C_4AF - MgO$ sînt plane paralele cu planul bazal (fig. 6).

4.2. *Modulul de calce* este raportul

$$M_{\mathrm{Ca}} = \frac{\%\,\mathrm{CaO}}{2{,}8.\%\mathrm{SiO_2} + 1{,}1.\%\,\mathrm{Al_2O_3} + 0{,}7.\%\,\mathrm{Fe_2O_3}}. \qquad (5)$$

La refractarele dolomite stabilizate, trebuie ca $M_{\mathrm{Ca}} = 1$ pentru a îndeplini condiția de minim de C_2S și lipsa de CaO liber, conform relației (1). Practic la aceste refractare valoarea M_{Ca} este în medie 0,95; întrucît oscilează în limite foarte mici, poate fi socotit ca constantă.

4.3. *Modulul de silice* este raportul

$$M_{Si} = \frac{\% SiO_2}{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3}. \qquad (6)$$

Locul geometric al maselor cu egal M_{Si} sînt planele care converg conic în vîrful MgO al tetraedrului, aşa cum arată figura 6.

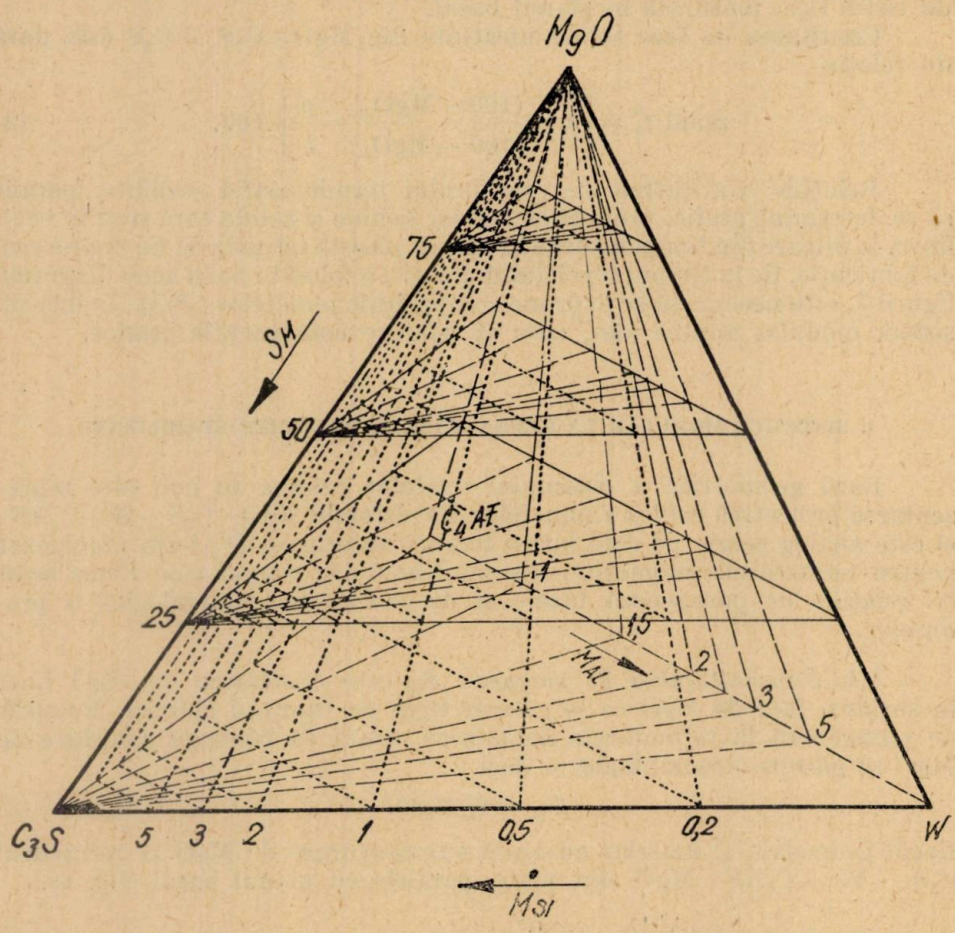


Fig. 6. — Coordonatele modulare S_M, M_{Si}, M_{Al} în pseudosistemul MgO — C_3S — W — C_4AF.

4.4. *Modulul de alumină* este raportul

$$M_{Al} = \frac{\% Al_2O_3}{\%Fe_2O_3}. \qquad (7)$$

Locul geometric al maselor cu egal M_{Al} sînt plane în evantaliu în tetraedru, cu originea pe muchia MgO—C_3S (fig. 6).

O refractară dolomitică alcătuită din cinci oxizi,

$$\%MgO + \%CaO + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3 + \%SiO_2 = 100 \quad (8)$$

este definită prin cele 5 relații modulare (4), (5), (6), (7) și (8).

Cum ecuațiile (5) și (8) sînt constante, rezultă că o refractară dolomită stabilizată poate fi definită prin suprasaturarea de magnezie (S_M) și prin cei doi moduli M_{Si} și M_{Al}. Dacă se cunosc modulii unei mase ea poate fi așezată în diagrama tetraedrică; în acest scop s-a divizat laturile tetraedrului în coordonate S_M, M_{Si}, M_{Al}. Pentru modulii dați, locul mesei este punctul de intersecție al celor trei plane de coordonare. Este de observat că sistemul modular propus dă proiecția conică față de vîrful MgO a punctelor din tetraedru. Proiecția conică pe planul bazal a unui punct din tetraedru, se găsește la intersecția coordonatelor M_{Si} și M_{Al} din planul de bază, corespunzător punctului dat. Prin proiecția conică a izotermelor și curbelor de conținut de MgO a suprafeței eutectice de 5 componenți pe planul bazal (așa cum s-a făcut în diagrama fig. 5) și lucrînd modular, se ajunge ca deducțiile și calculele grafice privind relațiile de echilibru termic, să se poată face în diagrama ternară a planului bazal, dispensîndu-se de complicațiile de a lucra în tetraedru.

5. DETERMINĂRI CANTITATIVE A FAZELOR ÎN ECHILIBRU TERMIC

Diagrama de echilibru termic a pseudosistemului $MgO-C_3S-W-C_4AF$ ne dau datele pentru a deduce cantitativ proporția de faze ce se găsesc în echilibru.

5.1. *Determinarea fazelor solide la solidificarea completă de echilibru.* O refractare dolomitică răcită lent, dacă solidificarea este completă, va fi alcătuită din compușii de parageneză MgO, C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF. Un caz analog este tratat și la clincherele de ciment portland de R. B o g u e [9]. Prin calculul stoichiometric s-au stabilit următoarele formule care dau componenții fazali solizi.

$$\text{Periclas} = \%\ MgO = S_M \quad (9)$$
$$C_3S = 4{,}07.\%CaO - 7{,}5.\%SiO_2 - 1{,}43.\%Fe_2O_3 - 6{,}72.\%Al_2O_3 \quad (10)$$
$$C_2S = 2{,}87.\%SiO_2 - 0{,}75.\%C_3S \quad (11)$$
$$C_4AF = 3{,}04.\%Fe_2O_3 \quad (12)$$
$$C_3A = 2{,}65.\%Al_2O_3 - 1{,}69.\%Fe_2O_3 \quad (13)$$

5.2. *Determinarea fazei lichide și a fazelor solide în echilibru la temperaturi ridicate.* Pentru a determina cantitatea de fază lichidă în echilibru la temperatura t_x^0, după relația 2, se va lucra grafic folosind diagrama figurii 5, pe care s-au trasat coordonatele M_{Si} și M_{Al}. Valorile necesare a fi introduse în formulă se deduc după cum urmează: proiecția punctului (P) este dată în (p) la intersecția coordonatelor-valorilor M_{Si} și M_{Al} — corespunzînd refractarei noastre. Proiecția punctului (L) este în (l) la

intersecția izotermă t_x^0, cu dreapta care pleacă din vîrful C_3S și trece prin punctul (p). Dacă se măsoară pe graficul diagramei lungimile de la vîrful C_3S la punctul (p), respectiv la punctul (l), se obțin valorile ce se introduc în formulă pentru p și l. Conținutul MgO_P a refractarei (P) este cunoscut, și se introduce în formulă. Conținutul MgO_L a fazei lichide (L) se deduce grafic, prin interpolarea punctului (l) între proiecțiile conice a curbelor de conținut MgO, trasate pe diagramă cu linii întrerupte.

Compoziția fazei lichide se deduce, citindu-se pe diagramă coordonatele M_{Si} și M_{Al} ale punctului (p). Cu valorile $M_{Si_{(L)}}$, $M_{Al_{(L)}}$, $S_{M_{(L)}} = MgO_{(L)}$ corespunzătoare fazei lichide (L), astfel deduse, se scriu relațiile (4—8); prin rezolvarea sistemului de 5 ecuații, se găsesc valorile MgO %, CaO %, Al_2O_3%, Fe_2O_3%, SiO_2%, care dau compoziția fazei lichide în echilibru la t_x^0.

Compoziția globală a fazelor solide la t_x^0 se calculează prin diferență, între compoziția oxidică totală a refractarei și compoziția oxidică a fazei lichide. Cunoscîndu-se compoziția oxidică globală a fazelor solide, prin aplicarea formulelor (9—13) se calculează componenții fazali solizi în echilibru la temperatura t_x^0.

Ca aplicație se consideră refractara dolomitică de compoziția oxidică, dată în tabela 3 (rîndul 1) și se propune să se calculeze fazele în echilibru la 1 500°C. Din datele analitice se calculează valorile M_{Si} și M_{Al} ale refractarei (tabelă rîndul 1) și cu ajutorul acestor valori se așază punctele (p)

Tabela 3

Centralizator de calcul fazal

	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	Suma	S_M	M_{Ca}	M_{Si}	M_{Al}
1 Refractarea dolomită	13,0	2,3	3,3	40,4	41	100	0,97	0,97	2,33	0,7
2 Lic. (1500°) $= \frac{100-41}{100-9,2} \times \frac{69,5}{234} 100 = 19,3\%$										
3 Lic. (1500°)	9,76	12,19	17,42	51,42	9,2	100	9,2	0,97	0,33	0,7
4 Lic. (1500°)	1,9	2,3	3,3	10	1,8	19,3	9,2	0,97	0.33	0,7
5 Solid (1500°) = 100 — 19,3 = 80,7 %										
6 Solid (1500°)	11,1	0	0	30,4	39,2	80,7				
7 Solid (1500°)	13,8	0	0	37,7	48,5	100				

8 Solid (1500°)

Periclas = ... 39,2 %
$C_2S = 4,07 \times 30,4 - 7,6 \times 11,1 = 39,3\%$
$C_3S = 2,87 \times 11,1 - 0,75\, C_3S = 2,2\%$
80,7 %
Lichid (1500°) . . . . . 19,3 %
100,00

în diagramă. Dreapta care unește vîrful C_3S cu punctul (p) intersectează izoterma de 1 500°C în punctul (l). Prin aplicarea formulei (2) față de punctele (p) și (l) se deduce cantitatea de fază lichidă care este egală cu 19,3% (rîndul 2). Cu valorile modulare ale punctului (p) citite pe diagramă (rîndul 3) și dezvoltînd ecuațiile (4—8) s-a calculat compoziția oxidică a fazei lichide ; (tabelă rîndurile 3 și 4).

Cantitatea de fază solidă după formula (3) este 80,7%. Prin diferența între valorile din rîndul 1 și cele din rîndul 4 se găsește compoziția oxidică globală a fazei solide (tabelă rîndul 6). Prin dezvoltarea ecuațiilor (9—13), în care se introduc valorile din rîndul 6, se determină conținutul procentual de periclas, C_3S, C_2S, care se găsesc în echilibrul cu fază lichidă la 1 500°C (tabelă rîndul 8).

Este de remarcat cantitatea destul de mare de fază lichidă la 1 500°, ceea ce constituie o caracteristică a refractarelor dolomite.

6. ROLUL FAZEI LICHIDE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR REFRACTARELOR LA TEMPERATURI RIDICATE

În general, la refractare s-a dat o mică importanță fazei lichide prezente la temperatura de ardere, sau la temperatura de serviciu a materialului. Proprietățile esențiale ale refractarelor, ca refractaritatea, înmuierea sub sarcină, porozitatea, rezistențele mecanice, elasticitatea, șocul termic, contracția, dilatația termică etc., sînt proprietăți care prezintă interes la temperatură înaltă și nu la cea ordinară. La aceste temperaturi înalte, faza lichidă este prezentă în material și ea are un rol important asupra acestor proprietăți. Proprietățile care se cer refractarelor, cît și tehnica de ardere, impune un acord just a compoziției maselor în așa fel, ca la temperaturile ridicate să se atingă un raport just între fazele solide și cea lichidă. Dar nu numai cantitatea de fază lichidă, dar și proprietățile acesteia și în primul rînd viscozitatea topiturii, sînt importante a fi cunoscute, pentru interpretarea justă a chestiunii. În cele ce urmează se va referi la lucrarea anterioară Ș. Solacolu și A. Dinescu [10].

Au fost alcătuite următoarele 2 serii de probe de refractare dolomite, a căror compoziție chimică este dată în moduli (vezi tabela care urmează).

	Seria I					Seria II				
M_{Al} \ M_{Si}	0,64	1	2	3		0,64	1	2	3	
2	Ia1	Ia2	Ia3	Ia4	$M_{Ca}=0,95$	IIa1	IIa2	IIa3	IIa4	$M_{Ca}=0,95$
4	Ib1	Ib2	Ib3	Ib4		IIb1	IIb2	IIb3	IIb4	
6	Ic1	Ic2	Ic3	Ic4	$S_M=45$	IIc1	IIc2	IIc3	IIc4	$S_M=35$

Probele cercetate se situează în secțiunea pseudosistemului MgO C_3S—W—C_4AF în două plane (fig. 7) și anume: planul I cuprinde seria I cu $S_M = 45\%$ MgO și planul II seria II cu $S_M = 35\%$MgO.

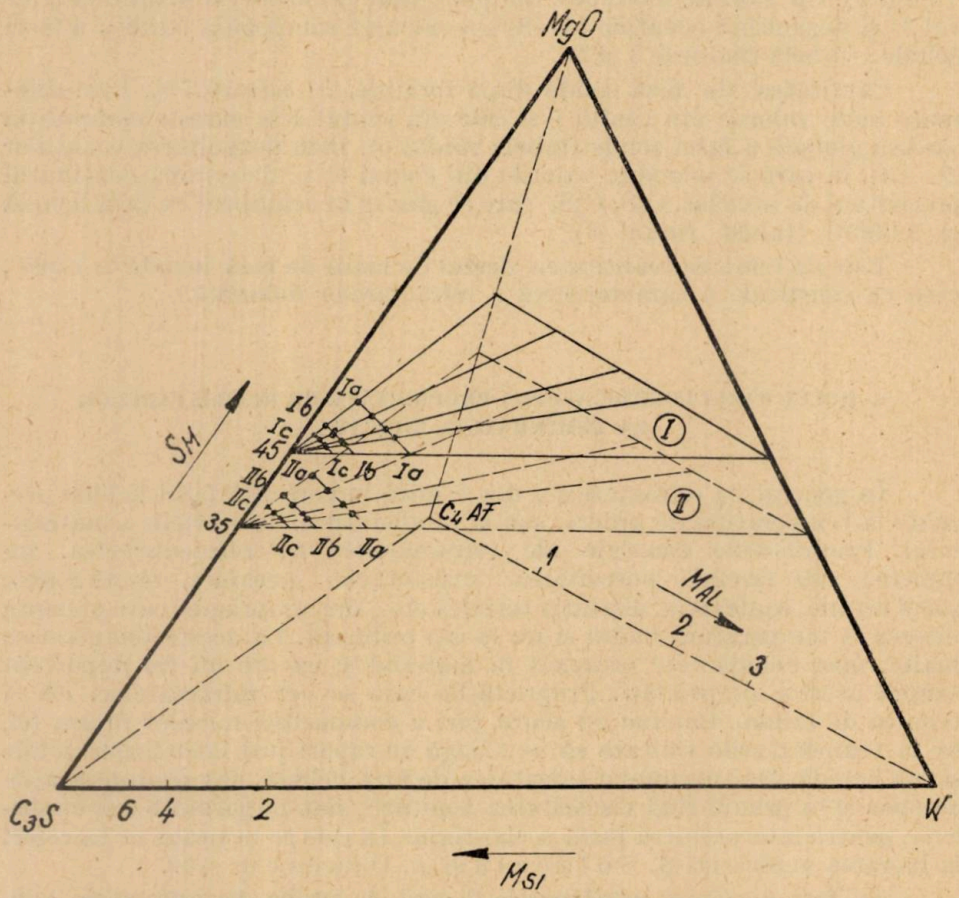


Fig. 7. — Situarea probelor de refractare cercetate în secțiunea pseudosistemului MgO — C_3S — W — C_4AF.

Pentru sinteza lor s-au folosit oxizi puri. Substanțele folosite au fost pulverizate la finețea sitei 0,09 (4 900 ochiuri/cm²). S-au confecționat cuburi cu latura 1,4 cm, comprimate la presiunea de 250 kg/cm² în matrițe de oțel. Pentru ca cuburile să fie confecționate în exact aceleași condiții s-a umectat materialul pulverulent cu exact 10% apă și s-a cîntărit în prealabil pulberea pentru fiecare cub în parte înainte de a fi introdusă în matriță. Prin aceasta cuburile confecționate au același volum, aceeași greutate, aceeași finețe a pulberii, sînt comprimate la aceeași presiune, urmărindu-se prin aceasta ca măsurătorile care se vor face să fie independente de factorii fizici rezultați la confecționare. Cuburile au fost uscate

lent și arse, într-o singură șarjă, la temperatura de 1 450°, într-un cuptor cu flacără de gaz, iar temperatura maximă de ardere a fost menținută constant 4 ore.

Pe probele arse s-au făcut determinări de contracție, porozitate, rezistențe la compresiune. Rezultatele obținute le prezentăm în cele ce urmează.

6.1. *Conținutul de fază lichidă.* Determinarea cantității de fază lichidă s-a făcut pe baza relațiilor de echilibre termice la temperatura de ardere (1 450°C) după metoda dată în paragrafele precedente.

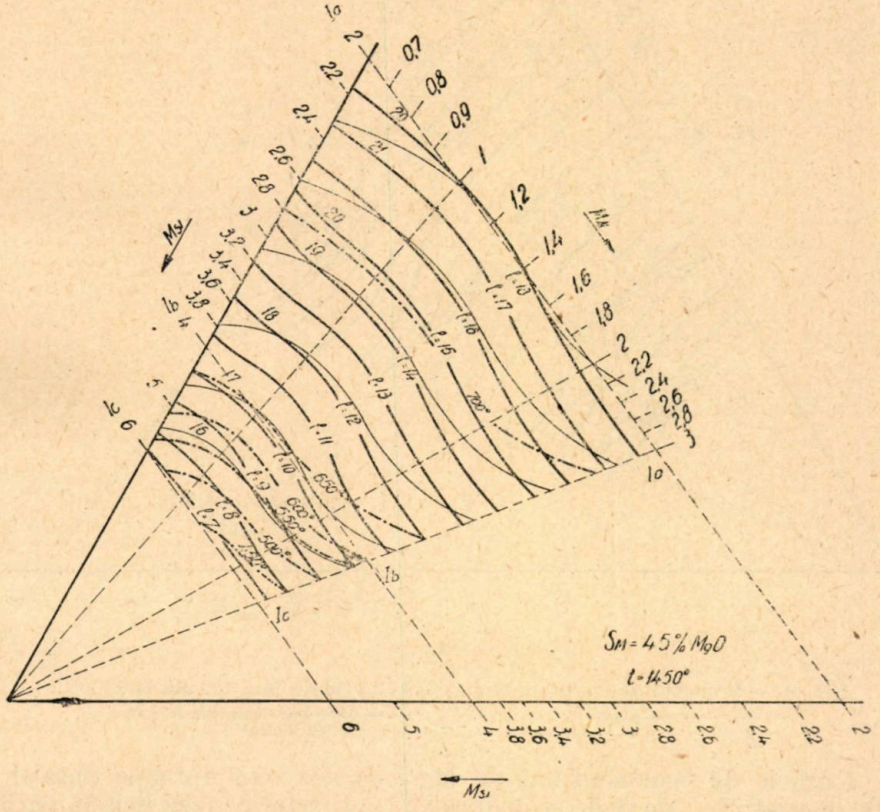


Fig. 8. — Raportul dintre proprietăți și conținutul de fază lichidă la 1450°C.
———— Conținutul de fază lichidă %; ———— Contracția la ardere %;
—·—·— Rezistența compresiune kg/cm².

Rezultatele sînt redate în diagramele figurilor 8 și 9, care reprezintă la o scară mărită, planele I și II ale tetraedrului $MgO-C_3S-W-C_4AF$ (fig. 7) și cuprind probele studiate din seriile I respectiv II.

S-au trasat pe diagrame curbele de egal conținut de fază lichidă la 1 450°. Aceste curbe merg aproape în arc de cerc și fac o inflexiune

în dreptul liniei $M_{Al} \approx 2$, inflexiunea este datorită configurației izotermelor în diagrama de echilibru a sistemului (fig. 5).

La probele din seria I cu $S_M = 45\%$ MgO, conținutul de fază lichidă la 1 450°, variază de la 18%—7%; iar la seria II cu $S_M = 35\%$ MgO conținutul de fază lichidă variază de la 21%—9%.

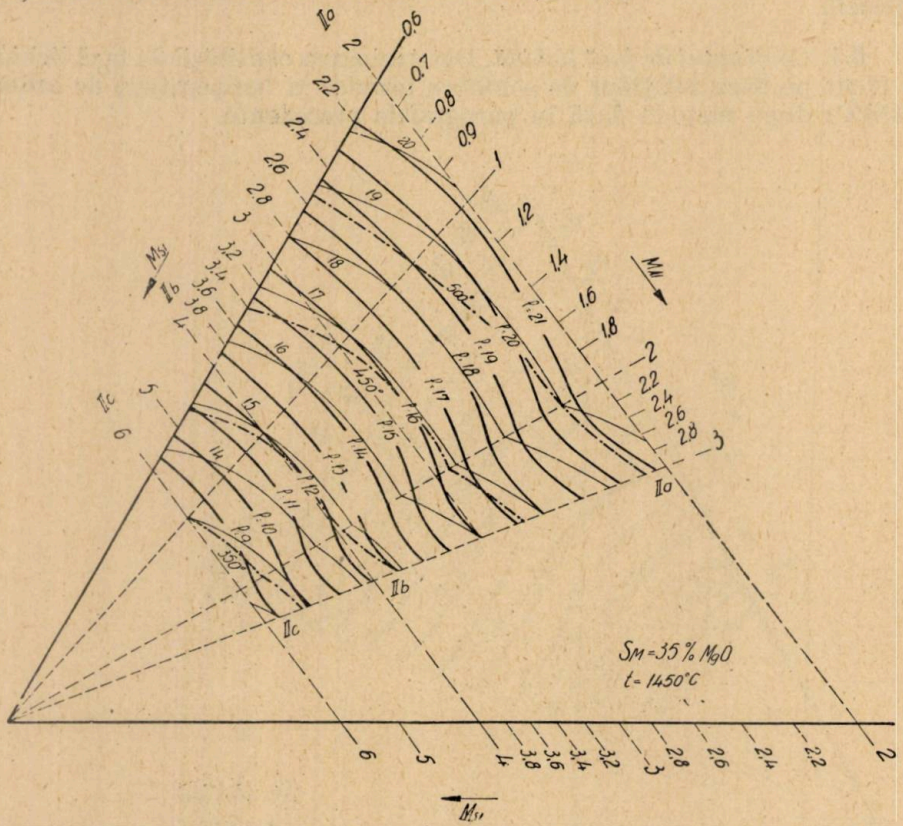


Fig. 9. — Raportul dintre proprietăți și conținutul de fază lichidă la 1450°C.
——— Conținutul de fază lichidă %; ▬▬▬ Contracția la ardere %;
—·—·—; Rezistențe compresiune kg/cm²

Curbele de egal conținut de MgO se dezvoltă aproape paralel cu liniile de egal M_{Al}, de unde se deduce că conținutul de fază lichidă variază insensibil față de M_{Al} și variază foarte sensibil față de M_{Si}. Important este că suprasaturarea de magnezie aduce o scădere a conținutului de fază lichidă relativ mică; astfel, la două mase la care M_{Si} și M_{Al} sînt aceeași și saturarea de MgO variază de la 35%—45%, conținutul de fază lichidă la 1 450° diferă cu 2—3%. Rezultă că M_{Si} este factorul esențial, care determină conținutul de fază lichidă.

6.2. *Raportul dintre proprietăți și conținutul de fază lichidă la temperaturi înalte.* Pentru a pune în evidență corelația între proprietățile fizice și conținutul de fază lichidă la temperatura la care au fost arse,

s-au trasat pe aceleași diagrame (fig. 8 și 9), curbele de egală contracție la 1 450° și curbele de egală rezistență mecanică. Se găsește un pregnant paralelism, între alura generală a curbelor de egală proprietate cu cea a curbelor de egal conținut de fază lichidă.

Paralelismul este foarte bun în zona diagramei cuprinsă între M_{Al} 1—2, dacă se ține seama și de erorile și împrăștierea rezultatelor experimentale, inerente măsurătorilor. La refractarele cu $M_{Al} < 1$, curbele de proprietate se abat de la curbele de fază lichidă cu circa —1%; iar la refractarele cu $M_{Al} > 2$ devierea este cu circa +1%. Această deviere poate fi atribuită faptului, că faza lichidă influențează proprietatea nu numai prin cantitatea sa procentuală, dar și prin proprietățile sale calitative, din care viscozitatea este un factor determinant. Topiturile bogate în Fe_2O_3 ($M_{Al} < 1$), au o viscozitate mai mică, pe cînd cele bogate în Al_2O_3 ($M_{Al} > 2$) au viscozitate mai mare; este explicabil că o cantitate mai mică de fază lichidă mai fluidă, să aibă același efect asupra proprietății cu o cantitate mai mare de fază lichidă dar mai vîscoasă. Lămurirea acestei chestiuni, privind viscozitatea fazei lichide prezente în refractarele dolomite, va fi abordată într-o lucrare în continuare.

Dacă conținutul de MgO rămîne constant, atunci se constată o bună corelație între proporția de fază lichidă și proprietăți; aceasta reiese dacă fiecare din cele două serii: seria I cu 45% MgO și seria II cu 35% MgO sînt considerate separat. Dacă însă se caută să se stabilească o corelare a proprietăților refractarelor cu egal conținut de fază lichidă, între cele două serii, adică, cînd și conținutul de MgO variază, atunci la prima vedere corelația este mai greu de găsit. Aceasta arată că proprietățile sînt funcție nu numai de cantitatea de fază lichidă, care ia naștere la echilibrul termic, dar și de fazele solide, care stau în echilibru cu faza lichidă și care în prezența acesteia se solidifică cristalin. În această ordine, în primul rînd intervine periclasul, al cărui proces de mineralizare și dezvoltare a cristalelor este de asemenea determinant asupra proprietăților produselor.

O sinteză a tuturor rezultatelor prezentului studiu sînt redate în diagrama figurii 10 unde în abscisă s-a așezat conținutul de fază lichidă și în ordonată proprietățile respective. O proporționalitate între proprietate și conținutul de fază lichidă apare atunci cînd punctele se ordonează, ținînd seama de suprasaturarea de magnezie S_M și de valorile M_{Al}. Astfel apar pe diagramă cîte două pachete de curbe liniare, pentru $S_M = 45\%$ MgO, respectiv $S_M = 35\%$ MgO. Aceasta arată că alături de proporția de fază lichidă și procesul mineralizant al fazelor solide și în primul rînd al periclasului, sînt determinante pentru proprietatea respectivă. Curbele liniare se succed în ordinea M_{Al}, ceea ce arată că raportul Al_2O_3/Fe_2O_3 este un indice legat de viscozitatea topiturii, care de asemenea este determinantă asupra proprietăților produselor.

Rezultatele prezentei lucrări arată, că cantitatea și calitatea fazei lichide de echilibru fazal, la temperatura de ardere, sînt factorii principali asupra proprietăților produselor. De aceea la alegerea dozajelor de fabricație, alături de compoziția oxidică a amestecului făinei brute, este util să se țină seama și de conținutul de fază lichidă.

S-a văzut că sînt mai multe compoziţii cărora le corespund acelaşi conţinut de fază lichidă şi implicit aceleaşi proprietăţi ale produselor finite. Ţinînd cont de conţinutul de fază lichidă la dozajele de fabricaţie, *se pot deduce limitele în care poate fi admisă variaţia modulilor de compoziţie, fără*

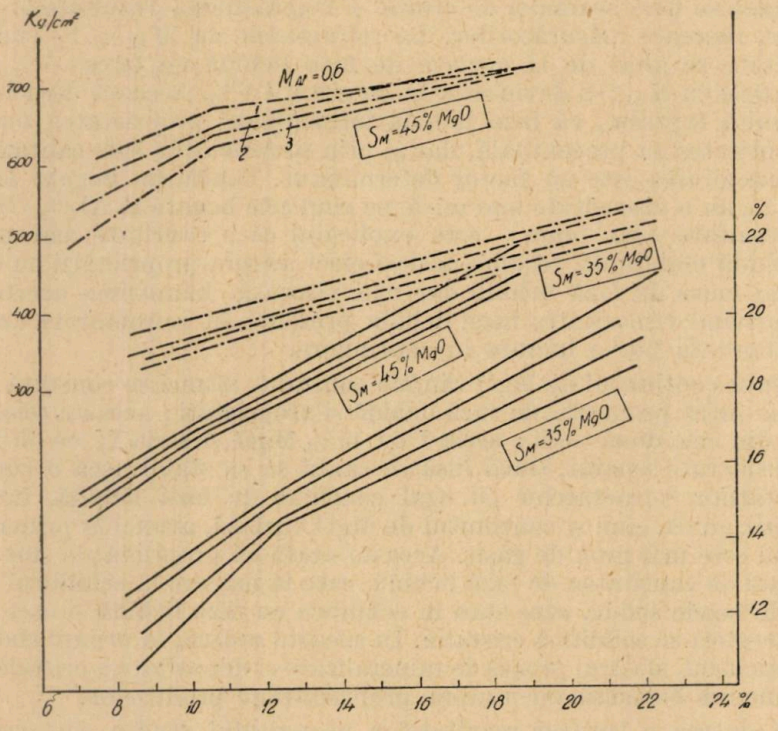


Fig. 10. — Proprietăţile refractarelor dolomite în funcţie de conţinutul fazei lichide.

ca prin aceasta calitatea produsului să se modifice. Folosirea raţională a diverselor materii prime şi adaptarea lor faţă de fluctuaţiile de compoziţie, poate fi în felul acesta judicios rezolvată.

CONCLUZII

a) În prezenta lucrare s-au stabilit echilibrele termice fazale ale sistemului de 5 componenţi $MgO-C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$. S-a cercetat suprafaţa eutectică de 5 componenţi pe care se desfăşoată procesul echilibrului termic. Aceasta a condus să se stabilească formulele, care dau cantităţile de fază lichidă şi solide în echilibru la temperaturi ridicate. S-a alcătuit diagrama proiecţiei conice a suprafeţei eutectice de 5 componenţi,

cu ajutorul căreia se poate determina cantitatea de fază lichidă și fazele solide ce stau în echilibru la temperaturi ridicate.

b) Refractarele dolomite stabilizate au fost încadrate în sistemul $MgO - C_3S - C_2S - C_3A - C_4AF$.

c) S-a ales un sistem modular aplicabil refractarelor dolomite, care permite să se calculeze echilibrul fazal pe o diagramă ternară.

d) S-a stabilit corelația între cantitatea de fază lichidă, dedusă din relațiile de echilibru termic, și proprietățile refractarelor. Există o proporționalitate directă între proprietăți și cantitatea de fază lichidă. S-a stabilit că proprietățile refractarelor sînt funcție nu numai de conținutul de fază lichidă, dar și de cel al fazelor solide în echilibru cu aceasta, și în primul rînd de mineralizarea periclasului.

Primită la redacție la data de 1 martie 1960.

ТЕРМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ $MgO - 3CaO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot Al_2O_3 - 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К МЕХАНИЗМУ РЕАКЦИЙ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ДОЛОМИТОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе были установлены термические фазовые равновесия системы из 5 компонентов $MgO - C_3S - C_2S - C_3A - C_4AF$. Была исследована эвтектическая поверхность пяти компонентов, на которых протекает процесс термического равновесия. Это привело к установлению формул, которые дают количества жидкой и твердой фазы в равновесии при высоких температурах. Была составлена диаграмма конической проекции эвтектической поверхности 5 компонентов, при помощи которой можно определить количество жидкой фазы и твердых фаз, которые находятся в равновесии при повышенных температурах.

Стабилизованные доломитовые огнеупоры были отнесены к системе $MgO - C_3S - C_2S - C_3A - C_4AF$.

Была выбрана модульная система, применяемая к доломитовым огнеупорам, позволяющая расчитать фазовое равновесие на тройной диаграмме.

Установлено соотношение между количеством жидкой фазы, выведенном из соотношений термического равновесия, и свойствами огнеупоров. Существует прямая пропорциональность между свойствами и количеством жидкой фазы. Было установлено, что свойства огнеупоров зависят не только от содержания жидкой фазы, но и твердых фаз, находящихся с ней в равновесии и, в первую очередь, от минерализирования периклаза.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Фазовые парагенезисы магнезитовых и доломитовых огнеупоров в системе $MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$.

Рис. 2. — Предельный план максимального насыщения окиси кальция в системе $C_3S - C_2S - C_3A - C_4AF$.

Рис. 3. — Изотермы в сечении $C_3S - W - C_4AF$.

Рис. 4. — Термические равновесия в псевдосистеме $MgO - C_3S - W - C_4AF$.

Рис. 5. — Эвтектическая поверхность псевдосистемы $MgO - C_3S - W - C_4AF$, конически спроектированная на основную плоскость $C_3S - W - C_4AF$. ———— Изотермы °C. o—o—o Кривые содержания MgO %.

Рис. 6. — Модульные координаты S_M, M_{Si}, M_{Al} в псевдосистеме $MgO - C_3S - W - C_4AF$.

Рис. 7. — Расположение проб исследуемых огнеупоров в сечении псевдосистемы $MgO - C_3S - W - C_4AF$.

Рис. 8. — Соотношение между свойствами и содержанием жидкой фазы при 1450° C. ———— Содержание жидкой фазы в %; ———— Усадка при обжиге в %; —·—·— Предел прочности при сжатии в кг/см².

Рис. 9. — Соотношение между свойствами и содержанием жидкой фазы при 1450 °C. ———— Содержание жидкой фазы в %; ———— Усадка при обжиге в %; —·—·— Предел прочности при сжатии в кг/см².

Рис. 10. — Свойства доломитовых огнеупоров в зависимости от содержания жидкой фазы.

LES ÉQUILIBRES THERMIQUES DU SYSTÈME $MgO - 3CaO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot Al_2O_3 - 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ AVEC APPLICATIONS AU MÉCANISME DES RÉACTIONS DES MATÉRIAUX RÉFRACTAIRES EN DOLOMITE, STABILISÉS

RÉSUMÉ

Dans le présent travail on a établi les équilibres thermiques de phase du système à 5 composants $MgO - C_3S - C_2S - C_3A - C_4AF$ et on a examiné la surface eutectique à 5 composants sur laquelle se développe le processus de l'équilibre thermique.

Cela a permis d'établir les formules qui donnent les quantités de phase, liquide et solide, en équilibre aux températures élevées. On a également tracé le diagramme de la projection conique de la surface eutectique à 5 composants, à l'aide duquel on peut déterminer la quantité de phase liquide et les phases solides en équilibre aux températures élevées.

Les matériaux réfractaires en dolomite stabilisés ont été encadrés dans le système $MgO - C_3S - C_2S - C_3A - C_4AF$.

On a choisi un système modulaire applicable aux matériaux réfractaires en dolomite qui permet de calculer l'équilibre de phase sur un diagramme ternaire.

On a établi la corrélation entre la quantité de phase liquide, déduite des relations d'équilibre thermique, et les propriétés des matériaux réfractaires, en constatant l'existence d'une proportionnalité directe entre ces propriétés et la quantité de phase liquide. On a également établi que les

propriétés des matériaux réfractaires dépendent non seulement de la teneur en phase liquide, mais aussi de celle des phases solides en équilibre avec celle-ci, et en premier lieu de la minéralisation de la périclase.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Les paragenèses de phase des matériaux réfractaires, magnésie et dolomite, dans le système $MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$.

Fig. 2. — Le plan limite de saturation maximum de la chaux dans le système $C_3S - C_2S - C_3A - C_4AF$.

Fig. 3. — Les isothermes dans la section $C_3S - W - C_4AF$.

Fig. 4. — Les équilibres thermiques du pseudo-système $MgO - C_3S - W - C_4AF$.

Fig. 5. — La surface eutectique du pseudo-système $MgO - C_3S - W - C_4AF$, en projection conique sur le plan de base $C_3S - W - C_4AF$. ———— Isotherme °C. o—o—o Courbes des teneurs en MgO %.

Fig. 6. — Les coordonnées modulaires S_M, M_{Si}, M_{Al}, dans le pseudo-système $MgO - C_3S - W - C_4AF$.

Fig. 7. — Position des échantillons de matériaux réfractaires étudiés dans la section du pseudo-système $MgO - C_3S - W - C_4AF$.

Fig. 8. — Rapport entre les propriétés et le contenu en phase liquide à 1 450°C. ———— Contenu en phase liquide %. ▬▬▬ Retrait à la cuisson %. —·—·— Résistance à la compression, kg/cm².

Fig. 9. — Rapport entre les propriétés et le contenu en phase liquide à 1 450°C. ———— Contenu en phase liquide %. ▬▬▬ Retrait à la cuisson %. —·—·— Résistance à la compression, kg/cm².

Fig. 10. — Propriétés des matériaux réfractaires en dolomite en fonction du contenu en phase liquide.

BIBLIOGRAFIE

1. S. SOLACOLU, Rev. Chimie., *4—5*, 4 (1952).
2. G. LEA, T. PARKER, Trans. Roy. Soc., *16*, 731 (1934).
3. P. BUDNICOV, *Tehnologia produselor ceramice*. Berlin, 1953, 342.
4. E. JÄNECKE, Neues Jahrb. Mineralog., *69* A, 296 (1935).
5. H. MCMURDIE, H. INSLEY, Res. Nat. Bur. Standards, *16*, 471 (1936).
6. RANKIN, MERVIN, Z. anorg. u. allg. Chem., *96*, 309 (1916).
7. W. HANSEN, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., *4*, 55 (1930).
8. MC. MURDIE, H. INSLEY, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., *20*, 179 (1938).
9. R. BOGUE, *The Chemistry of Portland Cement*. 1947, 105.
10. S. SOLACOLU, A. DINESCU, Berichte d. Deutschen Keramischen Gesellschaft, 147 (1957).

STUDIU ASUPRA EXTRAGERII MAGNEZIULUI DIN DOLOMITE PRIN REDUCERE SILICOTERMICĂ

DE

ŞTEFAN MANTEA şi NICOLAE PETRESCU

Primele încercări pentru obţinerea magneziului au fost făcute în 1808 de către Davy. Cu toate acestea metodele pentru extragerea magneziului s-au dezvoltat mult mai tîrziu, magneziul devenind un metal cu o largă utilizare industrială de-abia în ultimele decenii.

Pînă înaintea ultimului război mondial producţia de magneziu a fost mică, metalul fiind utilizat aproape exclusiv ca dezoxidant şi în pirotehnie [1]. Între anii 1938—1943 producţia mondială de magneziu a crescut de peste 10 ori ajungînd în 1943 la 232 000 tone [2]. La această dată proprietăţile preţioase ale metalului erau atît de puţin cunoscute, încît o asemenea cantitate nu putea fi absorbită de industria civilă ceea ce a dus la o scădere pronunţată a producţiei de magneziu, în anii de după război.

Descoperirea ulterioară a unor aliaje de magneziu cu proprietăţi remarcabile a determinat o nouă creştere a producţiei de magneziu.

Pînă la sfîrşitul ultimului război elementele cele mai frecvent utilizate pentru alierea magneziului erau aluminiul, zincul şi manganul; aluminiul şi zincul pentru obţinerea proprietăţilor de rezistenţă mecanică, manganul pentru îmbunătăţirea rezistenţei la coroziune. Unul din primele aliaje de turnătorie conţinea 6% Al, 3% Zn şi 0,3% Mn. Acest aliaj are o bună rezistenţă la coroziune dar o puternică tendinţă spre microporozitate. Aliajele cu 8—9% Al, 0,4% Zn şi 0,3% Mn, la care reducerea conţinutului de zinc a diminuat riscul la microporozitate, au fost utilizate în largă măsură atît ca aliaje pentru turnătorie cît şi ca aliaje destinate prelucrării prin deformare plastică.

Aliajele noi cu proprietăţi superioare au apărut după 1946, dată la care aliajele de magneziu-zirconiu au trecut cu succes proba practică de elaborare şi prelucrare [3]. Calităţile acestor aliaje au confirmat rolul important al zirconiului pentru afinarea grăuntelui aliajelor de magneziu.

Adăugarea de metale din grupa pămînturilor rare la aliajele pe bază de magneziu şi zirconiu a dus la obţinerea de aliaje uşor de turnat, caracterizate prin proprietăţi mecanice excelente la temperaturi ridicate şi lipsa completă a microporozităţii [4]. Aceste aliaje pot fi laminate uşor şi cu viteze mari, contrar celor ce se ştia despre aliajele de magneziu; de asemenea pot fi extrudate cu viteze mari în cele mai complicate profile.

În grupa aliajelor noi de magneziu un rol important este deţinut de aliajele magneziu-thoriu. Şi pentru aceste aliaje zirconiul exercită o influenţă de transformare a grăunţilor columnari sau grosolani, care se obţin la aliajele Mg-Th turnate în nisip, în grăunţi fini echiaxiali mai mici de 0,01 mm [5]. Aliajele din grupa Mg-Th se remarcă printr-o bună rezistenţă la fluaj la temperaturi înalte, printr-o rezistenţă mecanică ridicată şi prin proprietăţi bune de turnare, de sudare şi de prelucrare prin deformare plastică.

Aliajele de Mg-Th cu adause de Zr, Zn, Mn, măresc pînă la 350°C domeniul de temperatură în care aliajele pe bază de magneziu sînt utilizate cu succes. Asemenea aliaje, au cea mai mare valoare a raportului rezistenţă pe greutate, pînă la temperatura de 370°C [6] dintre toate metalele de construcţie utilizate în prezent.

O altă grupă de aliaje, care a început de curînd să fie menţionată în literatură, este formată din aliajele pe bază de magneziu-litiu. Aceste aliaje foarte uşoare, sînt caracterizate printr-o mare ductibilitate şi printr-o bună rezistenţă.

Combinaţiile multiple între elementele de aliere ale magneziului permit o variaţie largă a proprietăţilor aliajelor. În funcţie de aceste proprietăţi numărul utilizărilor a crescut în mod corespunzător.

Unul din domeniile importante pentru utilizarea aliajelor de magneziu este industria aeronautică şi constructoare de rachete. În acest domeniu mai mult decît oriunde se cer materiale cu greutate specifică mică şi cu proprietăţi mecanice ridicate. Noile aliaje de magneziu satisfac în mod excelent aceste condiţii.

Din aliaje de magneziu se construiesc părţi importante ale fuzelajului şi aripilor avioanelor, trenuri de aterizaj şi părţi ale motoarelor. Aliaje de magneziu care pentru o perioadă nu prea lungă de timp se comportă foarte bine la temperaturi ridicate au fost utilizate la construcţia rachetelor. Sateliţii artificiali ai pămîntului au fost constituiţi în mare parte din aliaje de magneziu.

Prelucrabilitatea mecanică excepţională a aliajelor de magneziu, care permite viteze de lucru de două ori mai mari decît pentru aliajele de aluminiu şi de zece ori mai mari decît pentru oţel, este un motiv în plus care le face indicate pentru construcţia de piese de motoare de aviaţie şi vehicule. Aproape toate motoarele de aviaţie cu elice sau cu reacţie încorporează piese turnate din aliaje de magneziu. Motoarele de vehicule au început şi ele să utilizeze aliaje de magneziu. Astfel, în Germania pentru un singur tip de maşină s-a consumat în 1955 circa 8 000 tone de magneziu. Piese de primă importanţă ale unor tractoare au fost confecţionate de asemenea din aliaje de magneziu, care s-au dovedit a fi potrivite pentru condiţiile grele de lucru la care au fost expuse. O serie de

mașini industriale, ca de exemplu mașinile textile, au început să utilizeze aliajele de magneziu.

Cantități mari de tablă și plăci groase se întrebuințează pentru corpul vehiculelor și pentru cisterne sudate. Tabla de magneziu se utilizează în tipografie datorită unor admirabile calități de atac chimic.

Magneziul se utilizează în mare tonaj ca element de aliere pentru aliajele de aluminiu și ca agent reducător pentru extragerea titanului metalic din tetraclorură de titan, prin procedeul Kroll.

Potențialul ridicat de contact al magneziului precum și absența efectului de polarizare îl fac ideal pentru confecționarea anozilor întrebuințați la protecția catodică a metalelor care se corodează; în special pentru fier și oțel. Mii de tone de anozi de magneziu au fost utilizați pentru a proteja conducte, piese îngropate și părți ale vapoarelor în special ale tancurilor petroliere.

Trebuie să menționăm și importanța crescîndă a magneziului în aplicațiile energiei nucleare.

La progresul realizat în ultimii 10 ani în ce privește producția de magneziu a contribuit și recunoașterea faptului că, în timp ce pentru multe metale importante rezervele de minereuri descresc rapid, magneziul este disponibil în cantități practic nelimitate atît în scoarța terestră cît și în apa mării.

În țara noastră se găsesc rezerve importante de magneziu în special sub formă de dolomită și în apa mării. Cu toate acestea nu s-a dezvoltat încă o industrie a magneziului ceea ce a avut o influență și asupra consumului de magneziu, consum care este încă destul de mic. În prezent magneziul este utilizat la noi mai ales pentru debismutizarea plumbului ca element de aliere în aliajele de aluminiu și pentru obținerea fontei nodulare. Date fiind utilizările multiple pe care le are magneziul în tehnica modernă și a bogăției de materii prime a țării noastre, crearea unei industrii a magneziului în R.P.R. are largi perspective de dezvoltare în viitor.

PRIVIRE GENERALĂ ASUPRA METODELOR DE EXTRAGEREA MAGNEZIULUI

Metodele de extragerea magneziului pot fi împărțite în două grupe:

— Metode de extragere bazate pe electroliza sărurilor de magneziu în stare topită.

— Metode de extragere bazate pe reducerea termică a oxidului de magneziu cu ajutorul unui agent reducător solid.

Metoda electrolitică a primit o largă dezvoltare fiind metoda cea mai răspîndită în momentul de față. Toate procedeele industriale care au dezvoltat cu succes metoda electrolitică, utilizează pentru alimentarea celulelor de electroliză clorura de magneziu anhidră [1]. Diferențele care deosebesc aceste procedee constau în alegerea materiei prime de plecare și a metodelor folosite pentru producerea clorurei de magneziu anhidre.

S-au utilizat în special două procedee:

— deshidratarea $MgCl_2.6H_2O$,

— producerea directă a $MgCl_2$ prin clorurarea MgO.

În primul procedeu soluția de $MgCl_2$ poate fi obținută pe diferite căi din sărurile naturale, oxidul de magneziu, apa mării sau din dolomită. În toate cazurile însă soluția obținută este evaporată pînă la $MgCl_2.6H_2O$. Deshidratarea pînă la $MgCl_2$ se face în diferite moduri luînd măsurile necesare pentru a evita reacția de formare a oxiclorurei.

Procedeul de producere directă a $MgCl_2$ prin clorurare elimină dificultățile de deshidratare a $MgCl_2.6H_2O$. Acest procedeu utilizează reacțiile

$$MgO+Cl_2+C = CO+MgCl_2,$$

$$2MgO + 2Cl_2+C = CO_2+2MgCl_2.$$

Clorul necesar este obținut din gazele anodice de la secțiile de electroliza magneziului.

Clorura de magneziu anhidră în amestec cu alte cloruri serveşte drept electrolit în procesul de electroliză, care are loc la temperatura de 700°C în celule, care astăzi se construiesc pentru o intensitate de 30 000 — —50 000 A [7].

Reducerea termică a oxidului de magneziu s-a dezvoltat mai încet, ca urmare a greutăților întîmpinate în procesul de reducere. În prezent există mai multe căi pentru reducerea directă a oxidului de magneziu, dintre care s-au utilizat industrial reducerea cu carbon şi reducerea cu agenți care dau produşi solizi.

Reducerea cu carbon are loc la temperaturi superioare lui 1700°C producînd CO şi Mg sub formă de vapori. Reacția este însă reversibilă la temperaturi mai mari de 400°C şi pentru a preîntîmpina oxidarea vaporilor metalici formați, este necesară o răcire deosebit de energică a amestecului de CO şi vapori de magneziu, pînă la temperatura lor de stabilitate. Reacția de reducere are loc într-un cuptor electric cu arc în atmosferă de hidrogen. Amestecul gazos rezultat din reacție este răcit cu un exces mare de gaz inert rece pînă la 120°C.

Procedeul de reducere cu carbon are dezavantajul formării simultane a oxidului de carbon şi vaporilor de magneziu, care trebuie răciți prin metode speciale, iar magneziul obținut sub formă de pulbere trebuie apoi redistilat. Aceste inconveniente au fost eliminate folosind reducerea cu agenți care nu produc oxizi volatili. Industrial s-au aplicat trei asemenea procedee, bazate pe următoarele reacții de reducere:

$$MgO+CaC_2 = CaO+2C+Mg,$$

$$9MgO+6Al = 3Al_2O_3 + 9Mg,$$

$$2MgO.CaO+Si = (CaO)_2.SiO_2+2Mg.$$

În reacțiile de mai sus magneziul se separă în stare de vapori în timp ce produsele reacției rămîn în stare solidă. Pentru a preîntîmpina reoxidarea magneziului, operația trebuie condusă într-o atmosferă inertă sau în vid. Folosirea vidului are avantajul de a face ca procesul de reducere să aibă loc la temperaturi mai joase.

Aprecieri comparative asupra metodei electrolitice și termice. Folosirea unei sau alteia dintre metode, prezintă avantaje și inconveniente a căror cîntărire este încă destul de dificilă.

Procedeul prin clorurare și electroliză a atins o mare dezvoltare industrială și reprezintă metoda cea mai folosită astăzi pentru producerea magneziului. Așa cum rezultă din schițarea anterioară a procesului, fabricația pe această cale necesită însă un aparataj foarte dezvoltat și costisitor care nu poate fi realizat decît în cadrul unor întreprinderi mari, cu producția continuă și permanentă. Procedeul electrolitic este alimentat cu clorură de magneziu anhidră, a cărei fabricație reprezintă o treime din totalul cheltuielilor.

Referindu-ne la calitatea materialului, metoda electrolitică produce obișnuit un metal de puritate 99,5%, care satisface majoritatea aplicațiilor industriale. Un dezavantaj important al metodei constă în faptul că metalul fabricat conține incluziuni de cloruri a căror îndepărtare este greoaie și care au rol dăunător cu privire la rezistența la coroziune a metalului sau aliajelor respective.

În ce privește metodele de obținerea magneziului pe cale de reducere termică, deși puse la punct cu mult mai tîrziu, ele au căpătat totuși consacrarea industrială în numeroase țări, deocamdată alături de metodele electrolitice. Unul din avantajele incontestabile ale metodelor de reducere termică este marea puritate a metalului obținut (99,98%). Investițiile pentru o uzină termică sînt în general mai mici, instalațiile mai simple și procesul tehnologic mai puțin complicat. Utilizarea gazului metan pentru încălzirea șarjei, folosirea directă a dolomitei ca materie primă și faptul că metodele termice se pretează și la o activitate cu intermitență, sînt avantaje foarte promițătoare pentru dezvoltarea în viitor a acestor metode, dintre care unele chiar în stadiul actual, pot concura, în ce privește prețul de cost, cu metodele electrolitice.

O industrie de magneziu bazată pe metoda de reducere termică se poate crea cu investiții mici, la orice scară, chiar foarte mică, permițînd oricînd o dezvoltare a sa prin multiplicarea numărului de agregate. Materiile prime, pentru o asemenea industrie, există în țară în cantități practic inepuizabile.

Aprecieri comparative între metodele de reducere termică. Așa cum am arătat procedeul de extragere a magneziului prin reducere cu carbură de calciu, cu siliciu, cu aluminiu, sau carbon, pot fi socotite astăzi ca procedee industriale și au fost aplicate cu rezultate variabile în diferite țări. Zeci de mii de tone de magneziu au fost extrase pe această cale și uzini puternice au luat ființă începînd din 1941. Pentru a ne forma o imagine asupra importanței diverselor metode folosite, în tabloul următor vom enumera unele din principalele lor avantaje și inconveniente [8].

Analiza acestui tablou scoate în evidență valoarea practică a metodei de reducere cu ferosiliciu, metodă care a fost practicată pe scară mare, mai ales în timpul celui de-al doilea război mondial și care a fost capabilă să facă față cerințelor de dezvoltare rapidă a producției.

Aplicarea metodei silicotermice a dus la punerea la punct, a mai multor variante, avînd ca trăsătură comună reducerea în vid a dolomitei

calcinate cu ajutorul ferosiliciului, diferenţiindu-se între ele prin modul de încălzire al şarjei.

Au fost propuse patru sisteme de încălzire pentru obţinerea temperaturii de reducere :

— încălzirea unei retorte din exterior cu gaze sau alt combustibil (procedeul Pidgeon) ;

Tabela 1

Agentul reducător	Avantaje	Inconveniente
C	Ieftin şi uşor de procurat	CO format rămîne în contact cu vaporii de magneziu rezultaţi şi la temperatura înaltă la care se lucrează îi oxidează. Necesitatea de a lucra la temperatură înaltă (peste 1 700°C) în curent de hidrogen rece care să antreneze şi să răcească amestecul pentru a feri vaporii de oxidare, sau peste 1 100°C într-un vid foarte avansat
Al	Al_2O_3 format este solid şi se separă în mod automat de vaporii de magneziu. Posibilitatea de a reduce direct dolomita, care este mai ieftină decît magneziu	Agent de reducere costisitor,
Fe—Si sau Fe—Si—Al	SiO_2 format este solid şi se separă în mod automat de vaporii de Mg. Posibilitatea de a reduce direct dolomita, care este mai ieftină decît magnezita	Fe—Si este relativ ieftin şi poate fi obţinut şi ca subprodus în unele fabricaţii
CaC_2	CaO format este solid şi se separă în mod automat de vaporii de magneziu. Posibilitatea de a reduce direct dolomita, mai ieftină decît magnezita	Agent de reducere relativ scump

— încălzirea din interior cu ajutorul unui cuptor electric format din elemente de nichel-crom (procedeul Bagley) ;

— încălzirea interioară prin căldura acumulată de o masă refractară de carborundum care a fost încălzită în prealabil la 1 480°C cu ajutorul unor arzătoare de gaz sau păcură (procedeul Coriolis) ;

— încălzirea cu un electrod de grafit interior adus la incandescenţă prin trecerea unui curent electric.

Procedeul Bagley şi procedeul cu electrod de grafit incandescent au dezavantajul unui consum mare de energie electrică pentru încălzire.

În procedeul Coriolis datorită temperaturii ridicate reacţia decurge foarte repede încît dă posibilitatea ca un ciclu să se termine în circa 150

minute. Rapiditatea procesului nu permite însă o bună separare a vaporilor de sodiu care rămîn incluşi în condensat. Masa de carborundum în anumite condiţii poate fi atacată chimic de încărcătură.

Procedeul Pidgeon foloseşte pentru încălzire orice fel de combustibil. Cuptoarele se pot construi pentru un număr mare de retorte compensîndu-se astfel producţia mică pe retortă. În general acest procedeu se poate adapta repede necesităţilor de ridicare rapidă a producţiei şi permite dezvoltarea producţiei la orice scară prin multiplicarea numărului de retorte.

Comparînd metodele de producerea magneziului din punct de vedere al consumului de energie electrică, se constată un consum mai mic de energie electrică în cazul procedeului Pidgeon. Producerea unui kg de magneziu prin electroliză ignee necesită circa 20 kWh. Reducerea silicotermică a magneziului necesită ferosiliciu pentru producţia căruia se consumă de asemenea energia electrică. Socotind un consum de 11,5 kWh pentru un kg de siliciu (sub formă de ferosiliciu 75%) şi pentru că cu 1 kg siliciu se pot obţine 1,72 kg magneziu, revine un consum de 6,66 kWh pentru 1 kg magneziu silicotermic. În cazul procedeului Bagley numai cuptorul electric consumă mai multă energie electrică decît electroliza ignee. De asemenea, celelalte procedee pentru obţinerea magneziului consumă mai multă energie pe kg de magneziu decît procedeul Pidgeon.

Metoda silicotermică se bazează în special pe utilizarea dolomitei ca materie primă. Ţara noastră este foarte bogată în dolomită în schimb nu avem săruri minerale de magneziu pe baza cărora s-au dezvoltat în general metodele electrolitice. Totuşi apa de mare şi dolomita ar putea constitui o sursă de materie primă pentru această din urmă metodă cu observaţia însă, că implică un proces tehnologic complex. Toate operaţiile dificile de obţinerea clorurei de magneziu anhidră, pot fi eliminate prin utilizarea dolomitei, în procesul silicotermic. În ţara noastră se găsesc dolomite cu conţinut mare de MgO (apropiat de compoziţia stochiometrică a dolomitei şi cu procent foarte scăzut de impurităţi). Asemenea dolomite, cum este dolomita de Hunedoara şi dolomita de Canara, se pretează foarte bine la reducerea silicotermică.

Din analiza de mai sus rezultă în mod logic că pentru ţara noastră poate prezenta interes metoda reducerii silicotermice a dolomitei, procedeul cu retorte. Mergînd pe această linie în cele ce urmează sînt expuse rezultatele experimentărilor de reducere silicotermică făcute asupra dolomitei de Hunedoara şi Canara.

ÎNCERCĂRI EXPERIMENTALE PENTRU EXTRAGEREA MAGNEZIULUI

Primele încercări pentru extragerea magneziului în ţara noastră au fost iniţiate de Academia R.P.R. în cadrul Institutului de Metalurgie şi Mecanică Aplicată în anul 1950 [9]. Problema extragerii magneziului s-a pus din nou în anul 1958 la cererea Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei. Lucrările experimentale au urmărit determinarea parametrilor procedeului de reducere silicotermică într-o instalaţie pilot ale cărei retorte erau numai cu puţin mai mici decît retortele industriale.

Dăm mai jos descrierea principială a utilajelor de bază ale instalației pilot.

În figura 1 este arătată schița cuptorului de reducere cuprinzînd cele două retorte montate în poziția lor normală. Încălzirea se face cu gaz metan prin patru arzătoare dispuse două cîte două pe pereții laterali ai cuptorului. Un zid protector așezat în fața arzătoarelor împiedică bătaia directă a flăcării în retortă; gazele fierbinți înconjoară însă retortele în drumul lor spre orificiile de ieșire către canalul de fum. În partea frontală a cuptorului este lăsată o gură de vizitare prin care se introduc cele

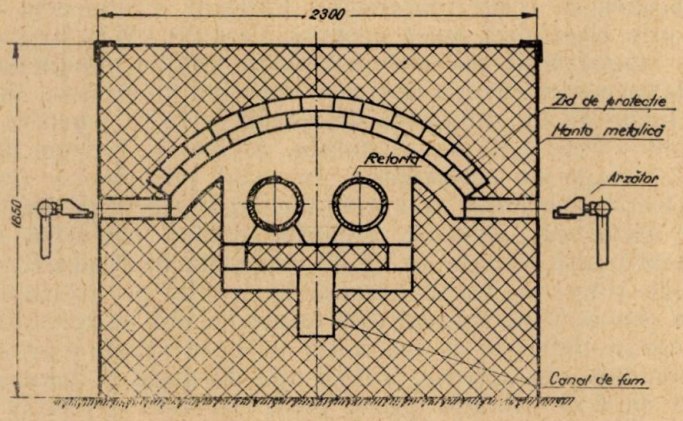


Fig. 1. — Cuptorul experimental pentru reducerea termică în vid.

două retorte. Gura de vizitare este zidită în timpul funcționării cuptorului și se demolează cînd se face inspectarea camerei de ardere și a retortelor.

Controlul temperaturii se face cu ajutorul unor termocuple Pt-PtRh dispuse în partea frontală și în părțile laterale ale cuptorului.

Cuptorul este construit din zidărie de cărămidă obișnuită, iar camera de ardere și gurile arzătoarelor sînt căptușite cu cărămizi refractare. Partea exterioară a cuptorului este îmbrăcată într-o manta metalică (tablă de oțel de 1,5 mm) și toată construcția este strînsă într-o serie de profile dublu T prinse în fundație și legată între ele prin tiranți.

Retortele de reducere au fost turnate dintr-un oțel aliat de înaltă refractaritate, cu un conținut de elemente de aliere de 28%Cr, 20%Ni sub 0,2%C. Retortele (fig. 2) sînt de formă cilindrică închise la un capăt, cu grosimea pereților de 30 mm. Diametrul interior al părții refractare a retortei este de 250 mm și lungimea de 1,7 m. Capătul retortei care iese din cuptor nefiind supus la temperaturi ridicate, a fost confecționat, pentru economie de material, dintr-un tub de oțel carbon care a fost sudat la retorta refractară. Acest tub are lungimea de 600 mm, grosimea pereților de 10 mm și diametrul interior de 290 mm. Diametrul său exterior este același cu al retortei refractare. La montarea în cuptor a retortei

sudura dintre cele două părți cade în zidăria peretelui de șamotă. Lungimea totală a retortei inclusiv partea de oțel carbon este de 2,3 m. Partea din retortă care iese afară din cuptor și se termină cu gulerul de răcire constituie condensatorul în care se găsește zona de condensare a vaporilor de magneziu. Magneziul condensat este ferit de acțiunea radiantă a șarjei

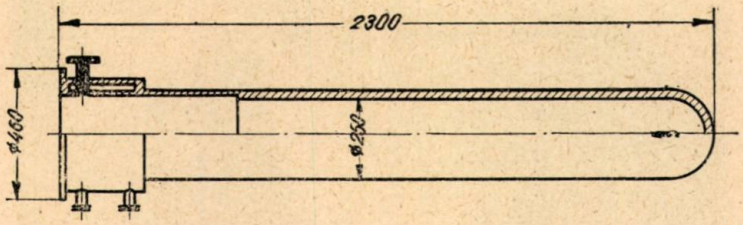


Fig. 2. — Retortă folosită pentru reducerea termică a magneziului.

prin ecrane (fig. 3) interpuse între condensator și șarjă. În zona de condensare a magneziului este așezat un cilindru amovibil din tablă de oțel de 1 mm grosime, deschis pe una din generatoare și care la terminarea

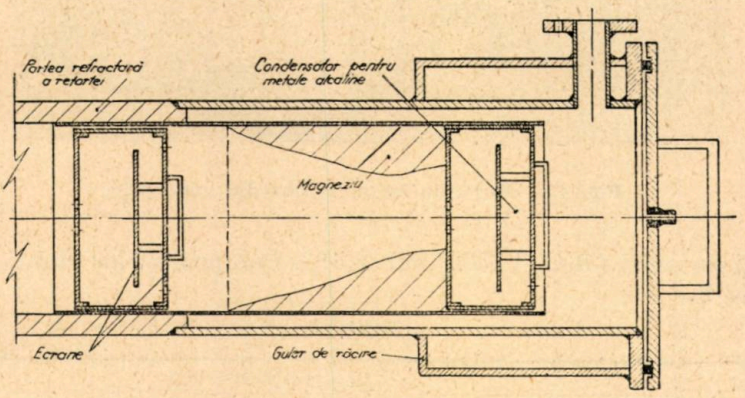


Fig. 3. — Secțiune prin condensatorul retortei de reducere.

unui ciclu este scos din retortă, cuprinzînd în el întreaga cantitate de magneziu extrasă (fig. 4).

Ca pompe de vid s-a folosit o pompă cu piston, în două etaje, avînd un debit de 60 m^3/h la un vid de 0,3 mm Hg și o pompă de vid rotativă cu ulei, care asigură un vid de 0,01 mm Hg.

Ca instalații auxiliare s-a folosit pentru calcinarea dolomitei cuptoare cu mufă încălzite cu gaz metan, iar pentru sfărîmarea și măcinarea dolomitei și a ferosiliciului concasoare cu fălci și mori cu bile. Brichetarea șarjei s-a făcut cu o mașină automată de pastilat de tip Dühring cu două posturi, obținîndu-se brichete cu diametrul de 25 mm și grosimea 10 mm.

În încercările noastre am folosit dolomita de Hunedoara şi dolomita de Canara. Aceste dolomite se găsesc în cantităţi foarte mari la noi în ţară şi corespund din punct de vedere chimic procedeului de reducere silicotermic avînd un conţinut de MgO superior lui 20%, de metale alcaline sub

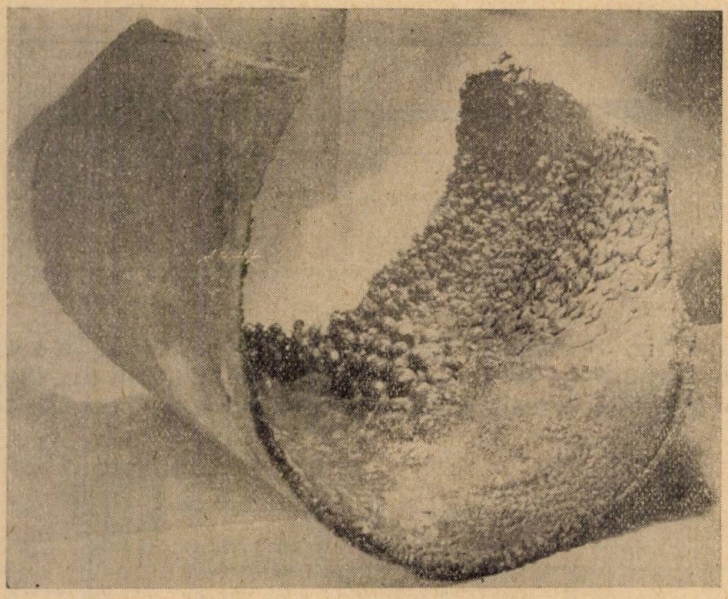


Fig. 4. — Magneziu extras în una din experienţe.

0,30% şi de oxizi ($R_2O_3+SiO_2$) sub 2,5%. Compoziţia lor chimică e dată în tabela 2.

Tabela 2

Proveniența dolomitei	Compoziţia chimică						
	Dolomită brută					Dolomită calcinată	
	MgO	CaO	Metale alcaline	R_2O_3	SiO_2	MgO	pierderi de calcinare
Hunedoara	20,16	31,25	0,1	0,85	0,50	38,11	47,10
Canara	21,24	30,95	0,1	0,60	0,20	39,88	46,74

Materialul a fost supus calcinării în stare de bulgări cu dimensiuni de 3—4 cm pînă la 8—15 cm aşa cum au fost primiţi de la carieră. Calcinarea a fost făcută la temperaturi cuprinse între 1 000—1 200°C. Sub 1 000° C calcinarea nu este completă ceea ce influenţează defavorabil asupra conducerii vidului şi asupra extracţiei de magneziu. La temperaturi ridicate

(1 300°C) apare riscul sinterizării care de asemenea micşorează reductibilitatea dolomitei.

Dolomita odată calcinată nu trebuie depozitată întrucît absoarbe cu uşurinţă umezeala şi bioxidul de carbon din atmosferă. În cazul dolomitei măcinate absorbţia de CO_2 şi apă este şi mai puternică. În lucrările noastre s-a constatat o creştere în greutate a dolomitei calcinate de 1,5% după o depozitare de 48 ore în aer liber.

Asupra vitezei de reducere a şarjei o mare influenţă o are un bun contact între particulele de dolomită şi ferosiliciu contact care depinde de mărimea acestor particule de omogenitatea amestecului şi de presiunea specifică de brichetare.

Mărimea de grăunţi convenabilă s-a determinat a fi sub 0,5 mm pentru dolomită şi sub 0,3 mm pentru ferosiliciu.

Mărirea presiunii de brichetare asigură o creştere a suprafeţelor de contact, respectiv o mărire a vitezei de reacţie. În acelaşi timp însă pastilele devin compacte, ceea ce îngreuiază degajarea vaporilor de magneziu din grosimea brichetei, încetinind reacţia. Atîta timp cît presiunile nu devin prea mari (sub circa 1 000 kg/cm^2) domină acţiunea favorabilă a îmbunătăţirii vitezei de reacţie. Pastilele presate la o presiune de circa 500 kg/cm^2 au fost destul de consistente, putînd fi manipulate fără a se sfărîma şi oferind porozitate suficientă la degajarea vaporilor de magneziu.

Brichetele se încarcă în retortă preferabil ambalate în saci de hîrtie mai ales atunci cînd încărcarea se face la cald.

În cazul instalaţiei noastre vidul a fost asigurat de o pompă cu piston de mare capacitate (60 m^3/h) şi de pompe rotative cu un debit mai mic. Pompa cu piston asigură o vidare rapidă a retortei imediat după închiderea ei atunci cînd se cere evacuarea unor volume mari de gaz. Această evacuare este necesar să se facă cît mai rapid posibil, pe de o parte pentru că introducerea şarjei în cuptorul cald dă loc unei degajări puternice de CO_2 şi vapori de apă care la temperaturi ridicate ar oxida siliciul sau vaporii de magneziu degajaţi, iar pe de altă parte pentrucă evacuarea gazelor la o presiune reziduală mare determină antrenarea prafurilor.

Pentru încercări la presiuni reziduale mai mici de 0,3 mm, după vidarea cu pompa cu piston s-a continuat vidarea cu pompe rotative. Debitul mic al acestora (4 m^3/oră) a putut satisface, deoarece în timpul reducerii cantităţile de gaze reziduale care mai trebuie evacuate sînt foarte mici. Dăm mai jos un ciclu de reducere al unei operaţiuni complete realizată cu cele două pompe, în staţia noastră pilot, la o încărcătură a retortei de 45 kg şarje, pornind de la temperatura şi presiunea ordinară.

Lucrînd la presiuni reziduale cuprinse între 0,5 şi 0,01 mm col Hg nu s-au obţinut diferenţe sensibile cu privire la randamentul de extracţie. Presiunea reziduală între aceste limite influenţează însă asupra modului de condensare al magneziului. În experienţele executate la presiune scăzută s-au obţinut totdeauna depuneri de metal compacte cu o suprafaţă netedă şi cu o bună coerenţă a cristalelor. La presiuni reziduale mai ridicate se formează cristale dendritice. La creşterea în continuare a presiunii aceste cristale devin mai afînate, nelegate între ele, cu tendinţă

piroforică şi dau naştere la pierderi însemnate la retopire. În figurile 5 şi 6 sînt redate aspectele unui depozit dens şi al unuia dendritic. Se recomandă ca presiunea de lucru să nu întreacă 0,2 mm col Hg.

Tabela 3

Timpul ora	Temperatura °C	Vidul realizat mm col Hg	Tipul de pompe utilizat	Observaţii
6^{15}	20	—	—	S-a început încălzirea
7^{45}	800	—	—	S-a încărcat şarja
8	800	2	pompă cu piston debit 60 m^3/h	
9	1 020	1	pompă rotativă debit 4 m^3/h	
9^{30}	1 100	0,50		
10	1 150	0,35		
11	1 150	0,20		
12	1 150	0,16		
13	1 150	0,10		
14	1 150	0,05		
15	1 150	0,03		
16	1 150	0,03		
17	1 150	0,03		S-a întrerupt încălzirea
17^{30}	1 000	0,02		
18	900	0,01		S-a deschis retorta

Condensarea vaporilor de magneziu se face în zona de temperaturi între 550—400°C. Imediat după încărcătură sînt instalate ecrane metalice care permit trecerea vaporilor de magneziu dar împiedică trecerea

Tabela 4

Compoziţie Fe-Si %	Durata ore	Gradul de utilizare al siliciului în % la temperaturile 1100°, 1150°, 1200° C		
		1100°	1150°	1200°
71,25	3	57,2	70,4	75,5
	5	66,5	78	82,4
	7	71,7	82	86
85	3	57,9	72,1	78,3
	5	68	79,1	83
	7	74,8	82,5	85,6

radiaţiilor calorice în condensator. Ecranele pot fi formate din 2—3 pereţi succesivi perforaţi fără ca orificiile lor să fie pe acelaşi ax. Ultimul rînd de orificii sînt dispuse periferic lîngă pereţii condensatorului pentru a dirija vaporii de magneziu în spre zonele mai reci.

Metalele alcaline care însoţesc vaporii de magneziu se condensează în zonele cele mai reci ale condensatorului în dreptul inelului de răcire cu apă. Din acest motiv în această zonă se introduce condensatorul pentru metale alcaline format din o cutie de tablă de oţel.

Ridicarea temperaturii îmbunătăţeşte procesul de reducere ca rezultat al creşterii activităţii oxizilor de calciu şi magneziu şi a măririi vitezei de difuzie. În tabela 4 este arătată pentru cazul dolomitei de Hunedoara,

media rezultatelor cu privire la gradul de utilizare al siliciului în funcție de temperatura și durata de reducere. Diagramele din figura 7 reprezintă această variație.

Întrucît ferosiliciul este mult mai scump decît dolomita, este mai important de urmărit gradul de utilizare al siliciului decît randamentul de

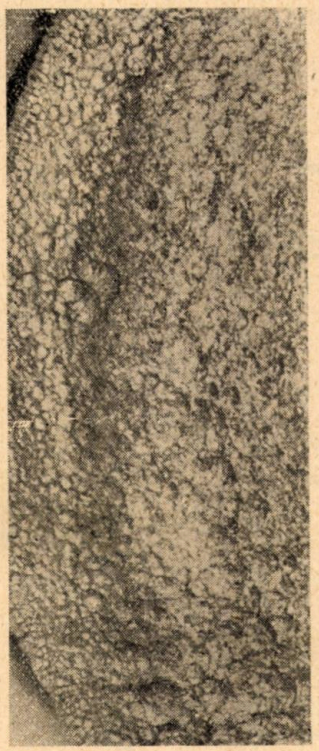


Fig. 5. — Condensat de magneziu compact.

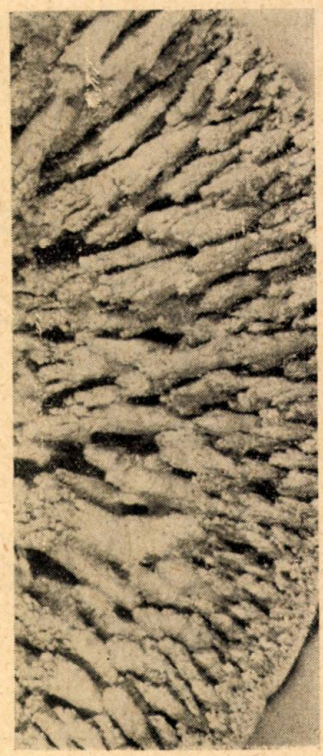


Fig. 6. — Condensat de magneziu dendritic.

extracție al magneziului. De altfel, la o compoziție stochiometrică a șarjei, aceste două randamente sînt egale. În cazul experiențelor de mai sus datorită utilizării unui exces de dolomită, randamentul de extracție al magneziului este cu 1—2 procente mai mic decît gradul de utilizare al siliciului.

Din diagrama din figura 7 reiese că temperatura convenabilă pentru conducerea procesului poate fi aleasă la o valoare superioară lui 1 150°C cu o durată de 7 ore. Folosirea unei temperaturi prea ridicate prezintă dezavantajul că reduce viața retortelor. Din acest motiv temperatura cuprinsă între 1 150—1 170°C poate fi socotită ca cea mai potrivită, deși chiar la acest interval de temperaturi s-a depășit limita de fluaj a materialului din care sînt construite retortele.

Experiențele făcute comparativ cu cele două calități de ferosiliciu, ferosiliciu cu 71,25% Si și ferosiliciu cu 85% Si au confirmat faptul că

în reacţie participă numai siliciul. Rezultate mai bune s-au obţinut cu ferosiliciul cu 85% (fig. 7). Diferenţa între randamentele de extracţie ale magneziului pentru cele două calităţi de ferosiliciu fiind mică, nu justifică costul mai mare al folosirii unui ferosiliciu bogat.

S-a stabilit că asupra reacţiei pot influenţa în mod favorabil anumite substanţe cu rol de aceleratori. Astfel, adăugarea în compoziţia şarjei a unor floruri, în special a florurei de calciu, activează procesul de

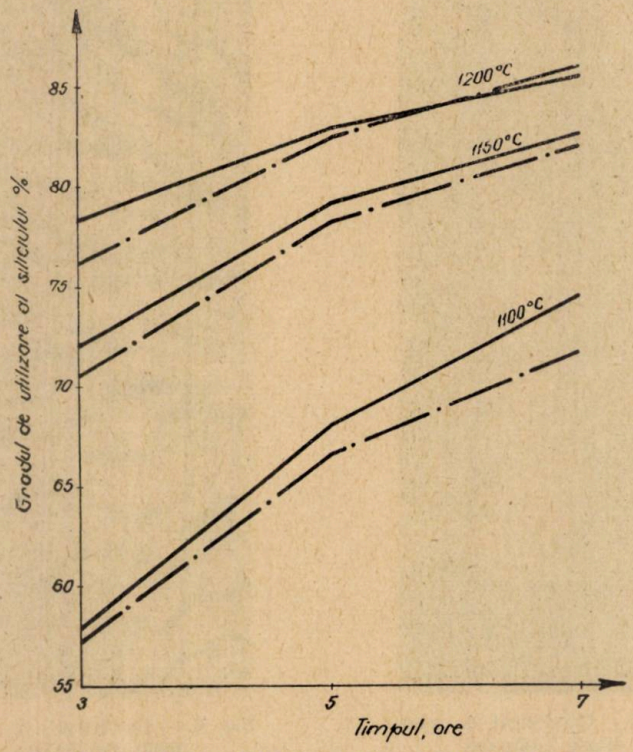


Fig. 7. — Variaţia gradului de utilizare a siliciului în funcţie la durata procesului, la diferite temperaturi.

Linia plină reprezintă rezultatele în condiţiile de lucru cu ferosiliciu cu 85% Si. Linia punctată reprezintă rezultatele în condiţiile de lucru cu ferosiliciu cu 71,25% Si.

reducere. Cercetările în acest domeniu [10] au ajuns la concluzia că accelerarea reacţiei este legată de mărirea vitezei de difuziune a substanţelor care reacţionează între ele, florura îndeplinind rolul de mineralizator. Experienţe executată de noi, la 1 150°C şi durata de 5 ore cu adaosuri de 2% şi 5% fluorină, au arătat o creştere a randamentului de extracţie al magneziului cu 6% respectiv 8% faţă de amestecul fără adaose.

Componenţii principali ai şarjei sînt dolomita şi ferosiliciul; utilizînd la formarea şarjei un exces al unuia dintre aceşti componenţi se măreşte gradul de utilizare al celuilalt. Ţinînd seama de costul ridicat al ferosiliciului este recomandabil un exces de dolomită de 2%.

S-au făcut experienţe cu dolomită de două provenienţe : dolomită de Hunedoara şi dolomită de Canara.

Ambele dolomite au un procent ridicat de MgO şi un procent redus de impurităţi, şi din punct de vedere al compoziţiei amîndouă sînt recomandabile pentru procesul silicotermic. Totuşi experimentările arată că dolomita de Canara, în condiţii egale de reducere, a prezentat un randament de extracţie al magneziului cu 10% mai mic decît dolomita de Hunedoara.

Magneziul obţinut prin metoda silicotermică se remarcă printr-un conţinut foarte redus în elemente străine. În tabela 4 este dată compoziţia medie a magneziului extras în experienţele noastre.

Analizele au fost executate pe cale chimică şi spectrografică.

Tabela 5

Element	Conţinut mediu	Element	Conţinut mediu
Si	0,01—0,005	Ca	0,05—0,01
Fe	0,01—0,005	Na	0,005
Al	0,01—0,005	Pb	0,001
Mn	0,001	Mg	restul

Rezultatele experienţelor făcute de noi vin în sprijinul propunerii de a se crea la noi în ţară o industrie extractivă a magneziului bazată pe metoda silicotermică, procedeul cu retorte. Instalaţiile pentru producerea magneziului pot fi puse în funcţie cu investiţii mici, la început pentru producţia magneziului de care are nevoie ţara noastră în prezent, urmînd ca apoi numărul de retorte să fie mărit în raport cu cerinţele de magneziu. Pentru moment, necesarul de magneziu al ţării noastre poate fi acoperit cu o instalaţie de circa 10 ori mai mare decît instalaţia noastră experimentală.

Primită la redacţie la data de 1 martie 1960.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ МАГНИЯ ИЗ ДОЛОМИТОВ ПУТЕМ СИЛИКОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

РЕЗЮМЕ

В настоящей статье приводятся результаты опытов по извлечению магния путем силикотермического восстановления. Опыты были проведены в экспериментальной установке, близкой по своим размерам к промышленной.

Результаты этих опытов, также как и их сопоставление с другими способами получения магния, говорят в пользу создания в РНР магниевой промышленности на основе метода силикотермического восстановления в ретортах.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Опытная печь для термического восстановления в вакууме.
Рис. 2. — Реторта, использованная для термического восстановления магния.
Рис. 3. — Разрез конденсатора реторты для восстановления.

Рис. 4. — Магний, полученный при одном из опытов.
Рис. 5. — Конденсат компактного магния.
Рис. 6. — Конденсат дендритного магния.
Рис. 7. — Изменение степени использования кремня в зависимости от продол жительности процесса при различных температурах. Сплошной линией показаны результаты, полученные при использовании ферросилиция, содержащего 85 % Si. Пунктирной линией показаны результаты, полученные при использовании ферросилиция, содержащего 71,25 % Si.

ÉTUDE SUR L'EXTRACTION DU MAGNÉSIUM DES DOLOMITES, PAR RÉDUCTION SILICOTHERMIQUE

RÉSUMÉ

Dans cet article sont indiqués les résultats des expériences concernant l'extraction du magnésium par réduction silicothermique. Les expériences ont été effectuées dans une installation-pilote, les dimensions des retortes étant approchantes de celles d'une installation industrielle.

Les conclusions obtenues à la suite de ces expériences, ainsi que celles obtenues en comparant les différentes méthodes d'extraction du magnésium, plaident en faveur de la création dans la République Populaire Roumaine d'une industrie extractive du magnésium basée sur la méthode de réduction silicothermique, utilisant des retortes.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Le four expérimental pour la réduction thermique sous vide.
Fig. 2. — Retorte utilisée pour la réduction thermique du magnésium.
Fig. 3. — Section à travers le condensateur de la retorte de réduction.
Fig. 4. — Échantillon de magnésium obtenu à la suite des expériences.
Fig. 5. — Condensé de magnésium compact.
Fig. 6. — Condensé de magnésium dendritique.
Fig. 7. — Variation du degré d'utilisation du silicium en fonction de la durée du processus à différentes températures. La ligne en trait plein représente les résultats obtenus en travaillant avec du ferrosilicium à 85 % Si. La ligne en pointillé représente les résultats obtenus en travaillant avec du ferrosilicium à 71,25 %Si.

BIBLIOGRAFIE

1. L. M. PIDGEON, *Magnesium*. New York, 1946.
2. А. И. СУШКОВ, И. А. ТРОИЦКИЙ, М. А. ФИДЕНЗОН, *Металлургия легких металлов*. Свердловск, 1957.
3. C. J. P. BALL, The Journal of the Inst. of Metals, *84*, 399—411 (1956).
4. И. М. ТИХОВА, Л. А. АФАНАСЬЕВА, *Металловедение и обработка металлов*. *3*, 38—41 (1958).
5. T. E. LEONTIS, Metal Progress, **72**, *2*, 97—103 (1957).
6. H. C. WERINGTON, Metal Progress, **72**, *4*, 139—142 (1957).
7. Х. Л. СТРЕЛЕЦ, А. Ин. ТАЙЦ, Б. С. ГУЛЯНИЦКИЙ, *Металлургия магния*. Москва, 1959.
8. P. BESTIEN, *Le magnésium et les alliages ultra-légers*. Dunod, Paris, 1948.
9. ST. MANTEA, Studii şi cercetări de metalurgie, *1*, 117—129 (1959).
10. W. J. KROLL, Revue de Métallurgie, *12*, 129—143 (1951).

CONTRIBUȚII LA STUDIUL CINETICII REDUCERII CU HIDROGEN LA TEMPERATURI JOASE, A OXIZILOR DE NICHEL ȘI DE COBALT *)

DE

FLOREA I. OPREA

1. *Scopul lucrării.* Reducerea oxizilor metalici cu reductori gazoși, care determină în mod esențial intensitatea multor procese metalurgice, constituie un capitol deosebit de important al problemelor cineticii reacțiilor din metalurgia extractivă.

În ceea ce privește cinetica reacțiilor de reducere a oxizilor de nichel și cobalt, ea a fost studiată parțial, începînd cu lucrările efectuate de Wöhler și Bolz [1], cu scopul indirect de a verifica anumite ipoteze asupra dinamicii chimice, sau pentru a lămuri mecanismul oxidării catalitice a H_2 și CO.

Cercetările efectuate de către Benton, Emmett [2] și alții [3], [4], în domeniul reducerii cu hidrogen, a oxizilor de nichel și de fier, au pus în evidență faptul că nichelul obținut în reacție are o capacitate de adsorbție, față de hidrogen, chiar mai mare decît cuprul obținut printr-o reducere asemănătoare a oxidului CuO.

Cercetări similare s-au făcut și pentru reducerea cu hidrogen a oxidului CoO; Wöller și Bolz au studiat echilibrul acestei reacții [5] între 450—750°C Emmett și Schultz [6] între 450—750°C, iar Chandron [7] între 800—1 050°C.

În general, cercetările privind cinetica procesului de reducere a oxizilor metalici cu reductori gazoși — proces complex și strîns dependent de numeroșii factorii, care îl influențează — sînt puțin dezvoltate; insuficienta cunoaștere teoretică a acestei probleme de evidentă actualitate, care deabia a depășit stadiul inițial, a determinat în ultimii ani o amplă activitate de cercetare [8], [9], etc.

---

*) Parte dintr-o lucrare de dizertație, prezentată Facultății de metalurgie a Institutului politehnic din București, pentru obținerea titlului de candidat în științele tehnice. Lucrare efectuată sub conducerea acad. prof. Traian Negrescu.

Prezenta lucrare are drept scop, pe deoparte, să studieze cinetica reacțiilor de reducere cu hidrogen a oxizilor de nichel (NiO) și de cobalt (CoO), căutînd a defini caracterul procesului, pe baza ideii fundamentale că ar putea să existe o corelație univocă între valorile vitezei de reducere și ale energiei de activare. Pe de altă parte lucrarea urmărește să aducă o contribuție la îmbogățirea materialului experimental existent în acest domeniu și să sublinieze avantajele folosirii hidrogenului cu reductor, în vederea obținerii pulberilor metalice, necesare ca materie primă pentru industria chimică și pentru metalurgia pulberilor.

2. *Condiții de lucru.* În experiențele de reducerea oxizilor, s-au folosit trei varietăți de NiO și o varietate de CoO, eșantioanele diferind între ele prin modul de preparare și prin suprafețele lor specifice.

NiO calcinat la 700°C, timp de o oră. Prin deshidratarea carbonatului de nichel $NiCO_3.6\,H_2O$ la 150°C și calcinare în curent de aer, timp de o oră, la 700°C, a rezultat un produs de culoare cenușie-verzuie. Dozarea metalului a corespuns la 98,5% NiO. Suprafața specifică a avut valoarea de 0,79 m^2/g.

NiO calcinat la 800°C. S-a obținut prin deshidratarea azotatului de nichel $Ni(NO_3)_2.6\,H_2O$, timp de două ore, într-o capsulă, pe baie de nisip și calcinarea produsului rezultat, timp de 10 ore, în curent de aer, la 800°C. Analiza a indicat 99,9% NiO; iar determinarea suprafeței specifice a indicat valoarea 0,80 m^2/g.

NiO calcinat la 900°C. Azotatul, de hidratat în mod analog celui de mai sus, a fost calcinat în aer, timp de 10 ore, la 900°C. Din analiză a rezultat 100% NiO, iar suprafața specifică 0,60 m^2/g.

CoO calcinat la 600°C. A fost preparat din azotat $Co(NO_3)_2.\,6H_2O$. Apa de cristalizare s-a eliminat prin încălzire în aer, timp de două ore, la 150°C. Calcinarea pînă la greutatea constantă a azotului deshidratat s-a făcut în atmosferă de azot la temperatura de 600°C. În urma calcinării, s-a obținut o pulbere de culoare verde-cenușie, cu suprafață specifică de 0,6 m^2/g.

Pentru a se constata puritatea oxizilor supuși încercărilor de reducere, toate eșantioanele — în afară de faptul că au fost calcinate pînă la greutate constantă — s-au analizat și pe cale chimică [10], [11].

Pentru toți oxizii cercetați, s-a determinat suprafața lor specifică prin metoda Lea-Nurse [12], care oferă posibilitatea stabilirii unei relații între suprafața specifică, porozitatea, greutatea specifică a pulberii de oxid și debitul, viscozitatea și pierderea de presiune a unui curent de aer trecut peste o anumită cantitate de pulbere, comprimată la o porozitate dată.

Încercările experimentale au fost efectuate într-o instalație cu circulație continuă de hidrogen. Această metodă dinamică prezintă avantajul de a asigura un curent continuu de hidrogen și pe acela de a realiza o atmosferă cît mai omogenă în jurul probei de redus.

Dispozitivul central al instalației — camera de reacție — constituit dintr-un tub de silice cu diametrul interior 25 mm, iar lungimea 600 mm, în care se afla nacela cu un gram ($\pm$ 0,5 mg) de oxid din proba de redus,

s-a încălzit cu ajutorul unui cuptor electric mobil, cu rezistenţă şi cu reglaj automat al temperaturilor, cuptorul putînd fi deplasat pe orizontală.

Scăderea oxigenului din oxid, ca urmare a reducerii efectuate de către hidrogen, a fost determinată pe baza pierderii în greutate a probei reduse, iar periodic, pentru control, prin dozarea metalului din amestec.

Pentru o verificare mai riguroasă, gradul de reducere a fost calculat întotdeauna şi pe baza apei de reacţie, absorbite în tuburi cu $CaCl_2$.

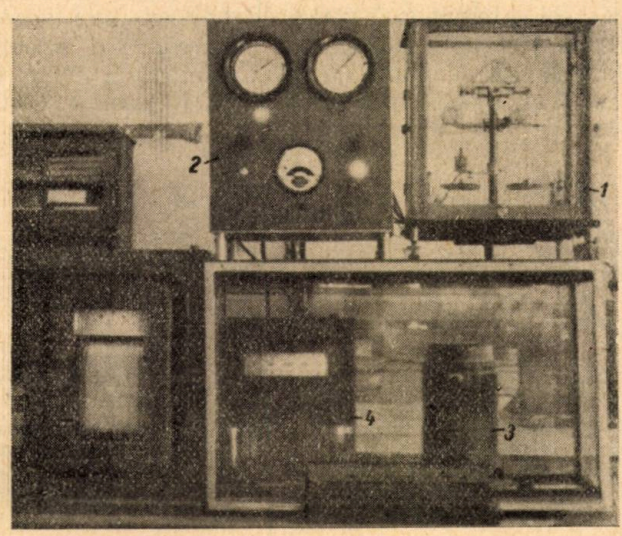


Fig. 1. — Instalaţia de analiză termo-gravimetrică diferenţială.
1 — Balanţă analitică cu releu electronic; *2* — Dispozitiv potenţiometric de echilibrare şi de memorizare; *3* — Cuptor pentru reducere; *4* — Termoregulator cu program; *5* — Milivoltmetru înregistrator.

Pentru a se obţine curbe cinetice, care să reflecte desfăşurarea cît mai completă a procesului — şi în special pentru a se determina temperatura de început a procesului, sau cea de încetinirea reacţiei —, s-au efectuat şi o altă serie de experienţe, într-o instalaţie de analize termogravimetrică diferenţială [13]. În aceasta, rezultatele au fost înregistrate automat prin dispozitive electronice. Variaţiile de greutate, în funcţie de timp şi temperatură, au fost înregistrate cu ajutorul unui milivoltmetru cu autoinscriptor.

Oxizii — preparaţi în stare pulverulentă potrivit indicaţiilor date mai sus — au fost modelaţi în plastile cilindrice, cu diametrul de 5 mm şi greutatea de 1 g, cu ajutorul unei prese hidraulice, la 1 500 kgf/cm^2.

3. *Rezultatele experimentale şi analiza lor.* Pentru a studia influenţa diferiţilor factori asupra procesului de reducere, s-au menţinut constante toate condiţiile de lucru, variind pe rînd temperatura, caracteristicile oxizilor şi durata reducerii.

Reducerile eşantioanelor de oxizi, uscate anterior la 105°C, au fost efectuate în domeniul de temperatură 250—500°C şi cu un debit de 2,5 l/g hidrogen (fluometrul fiind etalonat în cm^3/minut pentru hidrogen în condiţii normale, în aşa fel, încît eroarea de măsurare să nu depăşească 0,05 ml/min).

S-a constatat că gradul de reducere are valori variate pentru eşantioanele preparate în mod diferit, datorită atît mărimii cît şi caracterelor suprafeţelor lor (particularităţile structurale). Dintre toate eşantioanele de NiO, cel calcinat la 700°C a dovedit cea mai mare reactivitate. Astfel, încercările efectuate au arătat că reducerea eşantionului NiO calcinat la 700°C începe la 130°C, a celui calcinat la 800°C în jurul temperaturii de 180°C, iar a celui calcinat la 900°C în jurul a 200°C. În general,

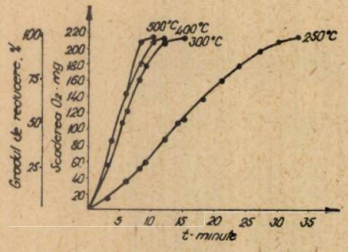


Fig. 2. — Modul de variaţie al gradului de reducere şi a scăderii oxigenului funcţie de timp în cazul reducerii NiO la diferite temperaturi.

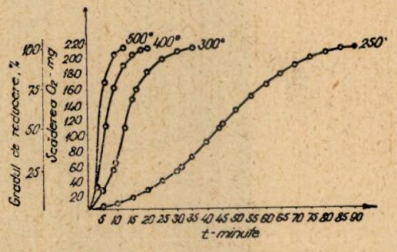


Fig. 3. — Modul de variaţie al gradului de reducere şi a scăderii oxigenului în funcţie de timp, în cazul reducerii CoO la diferite temperaturi.

se constată că reducerea este cu atît mai dificilă cu cît temperatura de calcinare este mai ridicată.

Reducerea mai înceată a oxidului calcinat la 900°C se datoreşte şi modificărilor suferite de structura suprafeţei.

Determinările efectuate au arătat că reducerea oxidului CoO începe între temperaturile 190—200°C, cu o viteză foarte mică; la 250°C viteza medie de reacţie ajunge să fie în primele 10 minute, de 1 mg O_2/min şi atinge valoarea maximă (4,4 mg O_2/min) în momentul cînd s-a redus jumătate din oxid.

Curbele experimentale care reprezintă gradul de reducere — sau scăderea oxigenului — în funcţie de durata reducerii, pentru diferite temperaturi şi eşantioane de oxizi (NiO, CoO), au forma de *S*, mai acenctuată la temperaturi scăzute, formă caracteristică reacţiilor topochimice autocatalitice (fig. 2 şi 3).

Rezultatele obţinute arată că, la temperaturi scăzute (200—250°C), procesul începe cu viteză mică, maximul său atingîndu-se (pe măsura dezvoltării suprafeţei de reacţie) cînd gradul de reducere ajunge în jurul valorii de 80%. După acest maxim, viteza scade treptat pînă la zero — fenomen caracteristic tuturor reacţiilor autocatalitice.

Termogramele gravimetrice, determinate pentru oxizii NiO şi CoO, arată că prin creşterea constantă a temperaturii, se constată regimuri

diferite de reducere (fig. 4); iniţial, pierderea de greutate fiind lentă (pentru oxidul de nichel este cea mai înceată). După o durată de timp care depinde de natura oxidului, procesul se continuă foarte energic, la anumite temperaturi (200°C pentru NiO şi 245°C pentru CoO). Variaţia reducerii oxizilor în funcţie de timp şi de creşterea constantă a temperaturii este aproximativ liniară pînă la îndepărtarea aproape totală a oxigenului iniţial (96—97%). La atingerea acestor valori ale gradului de

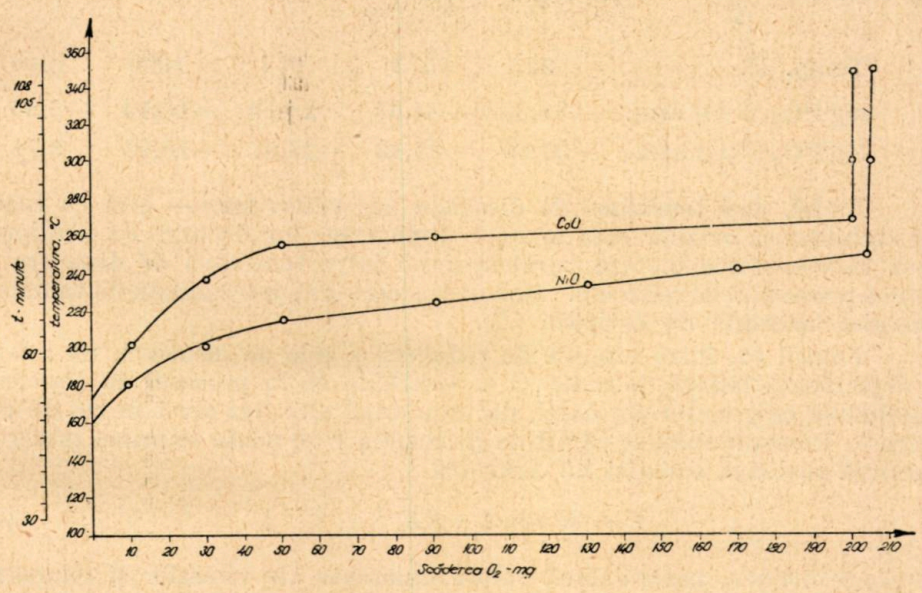


Fig. 4. — Modul de variaţie a greutăţii (scăderea O_2) în funcţie de timp şi temperatură la reducerea oxizilor de nichel şi cobalt; temperatura creşte constant cu 3,3°C/minut.

reducere, se poate considera că, în mod practic procesul este terminat, desfăşurarea sa ulterioară decurgînd după cum se poate constata din curbele termogravimetrice, cu o viteză foarte scăzută, astfel încît ramura finală este aproximativ paralelă cu axa ordonatelor. Spre deosebire de încercările discontinui, toate rezultatele obţinute în instalaţia termogravimetrică au arătat că, în aceasta, există condiţii deosebite, care favorizează începerea şi desfăşurarea procesului de reducere la temperaturi cu mult mai scăzute (în cazul oxizilor de nichel şi cobalt, între 160—170°C).

Calculînd valorile tensiunii de disocierea oxidului de nichel şi oxidului de cobalt, pe baza variaţiei energiei libere a reacţiilor de disociere,

$$NiO_{(s)} \rightleftharpoons Ni_{(s)} + 1/2\ O_{2(g)}, \qquad (1)$$

$$CoO_{(s)} \rightleftharpoons Co_{(s)} + 1/2\ O_{2(g)}. \qquad (2)$$

$$\triangle F_T = 59\,650 + 15{,}53\,T \log T - 3{,}96 \cdot 10^{-3} T^2 - 0{,}14 \cdot 10^5\, T^{-1} - 65{,}65\,T \qquad (1)$$

$$\triangle F_T = 57\,950 + 3{,}45\,T \log T - 29{,}48\,T, \qquad (2)$$

se constată valori foarte mici, pentru temperaturile la care s-au efectuat reducerile oxizilor.

$$\log PO_2^{1/2} = \frac{-13\,052}{T} - 3{,}4 \log T + 0{,}82 \cdot 10^{-3} T + 3\ 10^{-2} T^{-2} + 14{,}36 \qquad (1)$$

$$\log PO_2^{1/2} = \frac{-12\,663}{T} - 0{,}75 \log T + 6{,}45 \qquad (2)$$

Temp. °K	523	573	673	1000	1500
$\log PO_2$ (NiO) atm.	−34,82	−34,65	−28,19	−16,14	−5,85
$\log PO_2$ (C_0O) atm.	−37,60	−33,42	−28,97	−16,72	−8,74

Astfel, deși tensiunea de disociere are valori mici — deci cu toate că stabilitatea oxizilor este mare, — reducerea lor decurge cu ușurință, ceea ce contrazice ipoteza paralelismului între tensiunea de disociere și viteza procesului de reducere. Reducerea este însă determinată de valoarea energiei aparente de activare (E).

Faptul că, între vitezele de reducere și cele de disociere, nu există o dependență liniară, permite să se conchidă că în procesul de disociere eliminarea oxigenului din oxizi, decurge după alte legi decît în cel de reducere. Presupunîndu-se că viteza de reacție V se poate exprima printr-o formulă analoagă ecuației lui Arhenius

$$V = K\, exp\, \{ -ER^{-1} - T^{-1} \} \qquad (3)$$

se poate deduce, pentru două valori cunoscute ale vitezelor și temperaturilor (V_1 la T_1 și V_2 la T_2), o relație cu ajutorul căreia să se calculeze E

$$\log \frac{V_2}{V_1} = \frac{E}{4{,}575} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}. \qquad (4)$$

Înlocuind valorile vitezelor de reacție în ecuația (4), pentru cazul experiențelor efectuate, între 250—300°C, cu grade de reducere 25 și 75%, se obține, pentru energia de activare valoarea de 11 600 cal/mol, în cazul reducerii oxidului NiO valoarea de 15 500 cal/mol pentru reducerea CoO. Aceasta arată că, în acest interval de temperatură, procesul poate să decurgă cu viteză destul de mare.

Pe baza experiențelor de reducerea oxidului NiO calcinat la 800°C, s-a putut deduce următoarea relație

$$\ln V = \frac{-5.797}{T} + 13{,}02, \qquad (5)$$

care exprimă legătura dintre viteza de reacție și temperatură, în intervalul 250—300°C.

În cazul reacției de reducerea oxidului CoO, în același interval de temperatură, s-a putut stabili, pentru condițiile subliniate mai sus, următoarea expresie

$$\ln V = \frac{-7.729}{T} + 12{,}05 \qquad (6)$$

care este de asemenea în deplină concordanță cu datele experimentale.

În ceea ce privește figurile 2 și 3, care cuprind prezentarea grafică a gradului de reducere în funcție de timp, se observă că forma în S a curbelor trece într-o formă liniară pe măsură ce temperatura crește. Astfel, pentru temperaturi mai ridicate, caracterul autocatalitic al reacției pare să înceteze, reducerea începînd dintr-o dată pe întreaga suprafață, deosebit de activată, a cristalelor de oxid. În aceste condiții, continuarea procesului este determinată de factorii de difuzie. Trecerea de la regimul cinetic la cel de difuzie depinde de toate condițiile de desfășurare ale procesului.

Peste temperatura de 350°C, reducerea tuturor eșantioanelor se desfășoară foarte intens, durata procesului micșorîndu-se în mod sensibil cu ridicarea temperaturii. Astfel, la temperaturi de peste 400°C, pentru oxidul de NiO, și de peste 500°C, pentru oxidul CoO, valoarea maximă a vitezei se atinge în primele 4 minute, respectiv 6 minute, curbele cinetice nemai avînd forma în S. La aceste temperaturi, întreaga suprafață a cristalelor de oxid a fost atît de activată încît reducerea a început rapid pe toată întinderea ei.

Valoarea mare a vitezei de reacție și forma liniară a curbelor respective (fig. 2 și 3) sînt indicații că, între aceste temperaturi, caracterul autocatalitic își pierdere însemnătatea, procesul de reducere desfășurîndu-se după un alt regim, diferit de cel cinetic.

Comparînd rezultatele obținute, se constată că oxidul NiO se reduce mai ușor decît oxidul CoO. Acest fapt se explică prin valoarea mai mare a energiei de activare în cazul reducerii oxidului de cobalt (CoO). ($E \sim 15\,500$ cal/mol), decît în cazul reducerii oxidului de nichel (NiO) ($E \sim 11\,600$ cal/mol).

Totuși, la temperaturi înalte (peste 500°C) reducerea ambilor oxizi decurge cu o viteză foarte mare, a cărei urmărire este dificilă.

O relație empirică între gradul de reducere y și timpul t în acord cu datele experimentale este următoarea:

$$y = \frac{1}{1 + e^{\frac{-A-t}{B}}}. \qquad (7)$$

Constantele A și B au fost determinate, luîndu-se pentru y două valori experimentale în funcție de t. În afară de temperatură, ele depind și de forma oxidului supus reducerii. Această relație exprimă forma în S a curbelor cinetice corespunzătoare procesului de reducere. Prin simetria pe care o implică, relația ar corespunde unui regim cinetic ideal,

adică unuia peste care nu se suprapun alți factori, cum ar fi de exemplu difuziunea.

Gradul de reducere în timp; valori experimentale (y_{exp}) și calculate (y_t) după relația (7)

Tabela 1

Temperatura 250 °C, oxidul NiO

$$y = \frac{1}{1 + e^{\frac{14,84 - t}{4,43}}}$$

t	y_t	y_{exp}	$\triangle y = (y_{exp} - y_t)$
3	0,06	0,06	0,00
6	0,12	0,16	+0,04
9	0,21	0,28	+0,07
12	0,34	0,40	+0,06
15	0,51	0,52	+0,01
18	0,67	0,64	−0,03
21	0,80	0,74	−0,06
24	0,89	0,84	−0,05
27	0,94	0,92	0,02
30	0,97	0,98	+0,01

Tabela 2

Temperatura 300 °C

$$y = \frac{1}{1 + e^{\frac{6,02 - t}{1,85}}}$$

t	y_t	y_{exp}	$\triangle y = (y_{exp} - y_t)$
3	0,16	0,25	+0,09
6	0,50	0,56	+0,06
9	0,83	0,83	0,00
12	0,96	0,97	+0,01

Comparația între valorile experimentale și valorile calculate ale gradului de reducere (y) în funcție de timp (t), la 250 și 300°C în cazul reducerii oxidului de nichel (NiO), este dată în figurile 5 și 6.

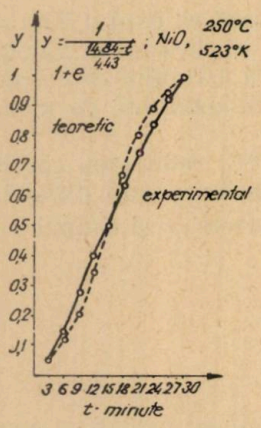


Fig. 5. — Comparație între valorile experimentale și valorile calculate ale gradului de reducerea în funcție de timp la 250°C, eșantion NiO.

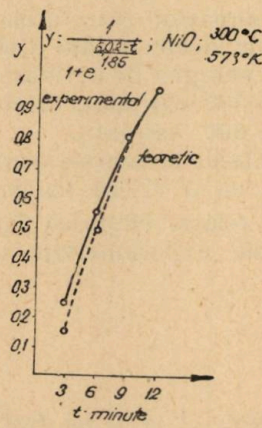


Fig. 6. — Comparație între valorile experimentale și valorile calculate ale gradului de reducere în funcție de timp la 300°C, eșantion NiO.

Gradul de reducere în timp : valori experimentale (y_{exp}) şi calculate (y_t) după relaţia (7)

Tabela 3

Temperatura 250°C, oxidul C_0O

$$y = \frac{1}{1 + e^{\frac{44,4 - t}{10,35}}}$$

t	y_t	y_{exp}	$\triangle y = (y_{exp} - y_t)$
5	0,02	0,01	0,01
10	0,04	0,04	0,00
15	0,06	0,08	+0,02
20	0,09	0,12	+0,03
25	0,13	0,18	+0,05
30	0,20	0,24	+0,04
35	0,29	0,32	+0,03
40	0,40	0,41	+0,01
45	0,51	0,52	+0,01
50	0,63	0,61	−0,02
55	0,73	0,69	−0,04
60	0,82	0,77	−0,05
65	1,88	0,83	−0,05
70	0,92	0,89	−0,03
75	0,95	0,94	−0,01
80	0,97	0,97	0,00
85	0,98	0,98	0,00
90	0,99	0,99	0,00

Tabela 4

Temperatura 300°C

$$y = \frac{1}{1 + e^{\frac{13,2 - t}{4,4}}}$$

t	y_t	y_{exp}	$\triangle y = (y_{exp} - y_t)$
5	0,13	0,12	−0,01
10	0,32	0,28	−0,04
15	0,60	0,68	+0,08
20	0,82	0,85	+0,03
25	0,94	0,94	0,00
30	0,98	0,98	0,00
35	0,99	0,99	0,00

Tabela 5

Temperatura 400°C

$$\frac{1}{1 + e^{\frac{6,75 - t}{2,635}}}$$

t	y_t	y_{exp}	$\triangle y = (y_{exp} - y_t)$
3	0,19	0,14	0,05
6	0,43	0,52	+0,09
9	0,70	0,75	+0,05
12	0,88	0,89	+0,01
15	0,96	0,96	0,00
18	0,99	0,98	−0,01

Comparaţia între valorile experimentale şi valorile calculate ale gradului de reducere în funcţie de timp la 250, 300 şi 400°C, în cazul reducerii oxidului de cobalt (CoO) este dată în figurile 7, 8 şi 9.

Ipoteza „adsorbţio-autocatalitică" fundamentată de către cercetătorul sovietic S. I. C i u f a r o v [14], pentru cazul general al proceselor

de reducere, reușește să interpreteze în mod satisfăcător rezultatele obținute. Reacțiile de reducere ale oxizilor de nichel și cobalt sînt autocatalitice întrucît, avînd loc în stratul de adsorbție, de pe suprafața de deli-

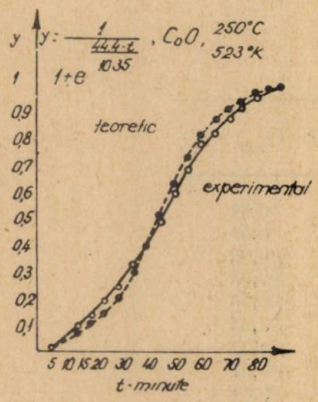


Fig. 7.— Comparație între valorile experimentale și valorile calculate ale gradului de reducere în funcție de timp la 250°C, eșantion CoO.

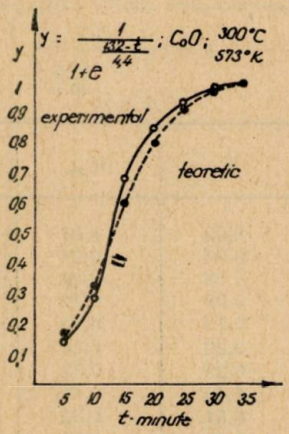


Fig. 8. — Comparație între valorile experimentale și valorile calculate ale gradului de reducere în funcție de timp la 300°C, eșantion CoO.

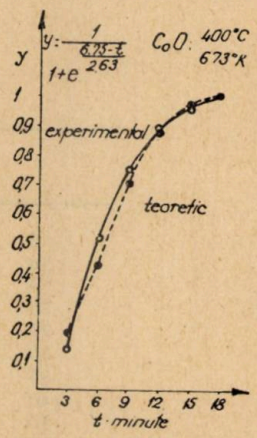


Fig. 9. — Comparație între valorile experimentale și valorile calculate ale gradului de reducere în funcție de timp la 400°C, eșantion CoO.

mitare a celor două faze solide (inițială și finală), ele sînt accelerate în decursul procesului (atît timp cît suprafața de reacție crește).

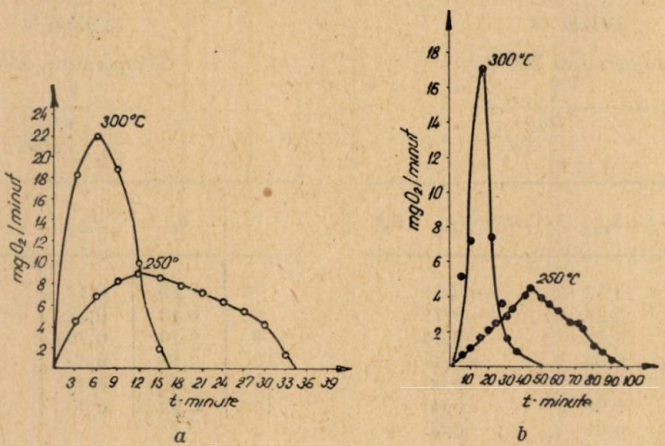


Fig. 10. — Modul de variație al vitezei (medii) de reacție (mg. O_2/min) în funcție de timp (minute) la diferite valori ale temperaturii, pentru încercările experimentale efectuate la intervale bine determinate de timp. *a* — eșantion NiO calcinat la 800 °C; *b* — eșantion CoO.

Modul de variație al vitezei (medii) de reacție (mg O_2/min) în funcție de timp (minute), pentru diferite valori ale temperaturii (°C), pentru

încercările experimentale efectuate la intervale bine determinate de timp, în cazul reducerii oxidului de nichel (NiO) şi de cobalt (CoO), se poate constata din figurile 10 *a* şi *b*.

Prin creşterea suprafeţei de delimitare, viteza se accelerează pînă cînd zonele de reacţie, îndepărtate iniţial unele de altele, se reunesc într-una singură, ceea ce corespunde maximului de pe curbă. Începînd din acel moment, pe măsura consumării oxigenului din oxid, suprafaţa de separare a celor doi componenţi solizi — suprafaţa de reacţie se micşorează continuu, provocînd astfel scăderea corespunzătoare a vitezei, pînă la zero.

Aprofundarea problemei arată că procesul este cu mult mai complex, în desfăşurarea sa jucînd un rol preponderent, nu numai factorii de adsorbţie şi autocataliză, ci şi cei de difuzie, recristalizare etc. Între toţi aceştia, există o interdependenţă, precisă legată foarte strîns de condiţiile de lucru.

CONCLUZII

1. S-a studiat cinetica reducerii cu hidrogen a oxizilor de nichel (NiO) şi (CoO), în intervalul de temperatură 250—500°C.

2. Creşterea vitezei de reducere, pe măsura dezvoltării suprafeţei de reacţie, pînă la un maxim, urmată de scăderea proporţională a sa, cu micşorarea suprafeţei respective, dependenţa vitezei de mărimea şi caracterul suprafeţei, oxizilor, sînt argumente în favoarea ipotezei potrivit căreia combinarea reductorului cu oxigenul nu are loc în faza gazoasă, ci în stratul de adsorbţie.

3. Datele experimentale obţinute permit să se deducă concluzia că vitezele de reducere ale oxizilor nu se găsesc într-o dependenţă liniară faţă de tensiunile de disociere. Desfacerea oxigenului din reţeaua cristalină a fazei solide, în timpul procesului de disociere, are loc după alte legi decît în timpul procesului de reducere.

4. Valorile aproximativ mari — şi comparabile ca ordin de mărime — ale vitezelor de reducere, ale oxizilor de nichel şi cobalt (NiO, CoO) (cu toate că tensiunile lor de disociere sînt scăzute) corespund unor valori mici — şi comparabile ca ordin de mărime — ale energiilor aparente de activare care, calculate după relaţia lui Arhenius, pe baza datelor cinetice înregistrate, variază între 11 500—16 000 cal/mol.

5. Principiile fundamentale ale teoriei adsorbţiei catalitice, stabilite pentru oxizii fierului, precum şi pentru cîţiva alţi oxizi, au fost astfel confirmate experimental şi pentru cazul reducerilor cu hidrogen a oxizilor de nichel şi de cobalt — în condiţii în care metalul redus se obţine în stare solidă.

6. Forma în *S*, a curbelor de reducere, este exprimată de următoarea relaţie empirică, între gradul de reducere y şi timpul t, relaţie care concordă cu datele experimentale:

$$y = \frac{1}{1 + e^{\frac{-t-A}{B}}}.$$

7. Întreaga desfășurare a procesului de reducere depinde, în mare măsură, de valorile temperaturii, debitului de hidrogen, suprafeței specifice și modului de preparare a oxizilor.

Primită la redacție la data de 1 martie 1960.

К ВОПРОСУ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЕЙ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ВОДОРОДОМ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

РЕЗЮМЕ

Была изучена кинетика восстановления окисей никеля (NiO) и кобальта (CoO) водородом в интервале температур 250—500°C.

Увеличение скорости восстановления до максимума по мере увеличения реакционной поверхности с последующим пропорциональным уменьшением скорости восстановления с соответствующим уменьшением поверхности. Зависимость скорости от величины и характера поверхности окислов является аргументом в пользу гипотезы, согласно которой комбинирование восстановителя с кислородом не происходит в газовой фазе, а в адсорбционном слое.

Полученные из опытов данные дают возможность вывести заключение, что скорости восстановления окислов не находятся в линейной зависимости от упругости диссоциации. Отщепление кислорода от кристаллической решетки твердой фазы во время процесса диссоциации происходит по другим законам, чем во время процесса восстановления.

Относительно большие и приблизительно того же порядка величины скорости восстановления окислов никеля и кобальта (NiO, CoO) (несмотря на то, что упругости их диссоциации низки) соответствуют некоторым малым значениям того же порядка кажущихся энергий активации, вычисленных по уравнению Аррениуса на основании зарегистрированных кинетических данных, изменяющихся между 11,500—1600 кал/моль.

Основные принципы теории каталитической адсорбции, установленные для окислов железа и для некоторых других окислов, были таким образом подтверждены экспериментально также для случаев восстановления окислов никеля и кобальта водородом, при условии, что восстановленный металл получается в твердом состоянии.

S - образная форма кривых восстановления может быть выражена эмпирическим соотношением между степенью восстановления y и временем t

$$y = \frac{1}{1 + e^{\frac{-t-A}{B}}}.$$

Это соотношение совпадает с опытными данными.

Развитие процесса восстановления зависит в большой мере от величины температуры, расхода водорода, удельной поверхности и способа приготовления окислов.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Установка для термо-весового дифференциального анализа: *1.* Аналитические весы с электронным реле; *2.* Потенциометрическое приспособление для уравновешивания и для записывания; *3.* Печь для восстановления; *4.* Программный терморегулятор; *5.* Регистрирующий милливольтметр.

Рис. 2. — Изменение степени восстановления и уменьшения кислорода в зависимости от продолжительности восстановления NiO при различных температурах.

Рис. 3. — Изменения степени восстановления и уменьшение содержания кислорода в зависимости от продолжительности восстановлений CoO при различных температурах.

Рис. 4. — Изменение веса (убыль содержания O_2) в зависимости от времени и температуры при восстановлении никеля и кобальта. Температура равномерно поднимается на (3,3° C) в минуту.

Рис. 5. — Сравнение между опытными и расчетными значениями степени восстановления окиси никеля в зависимости от времени при 250° C.

Рис. 6. — Сравнение между опытными и расчетными значениями степени восстановления окиси никеля в зависимости от времени при 300° C.

Рис. 7. — Сравнение между опытными и расчетными значениями степени восстановления окиси кобальта в зависимости от времени при 250° C.

Рис. 8. — Сравнение между опытными и расчетными значениями степени восстановления окиси кобальта в зависимости от времени при 300° C.

Рис. 9. — Сравнение между опытными и расчетными значениями степени восстановления окиси кобальта в зависимости от времени при 400° C.

Рис. 10. — Изменение скорости реакции (средние значения) (мг O_2/мин.) в зависимости от времени (в минутах) для различных значений температуры во время опытов, произведенных в точно установленных промежутках времени, *a*-окись никеля кальцинированная при 800° C, *b*-окись кобальта.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION PAR L'HYDROGÈNE, À BASSES TEMPÉRATURES, DES OXYDES DE NICKEL ET DE COBALT

RÉSUMÉ

On a étudié la cinétique de la réduction par l'hydrogène des oyxdes de nickel (NiO) et de cobalt (CoO) dans l'intervalle de température 250—500°C.

L'accroissement de la vitesse de réduction, au fur et à mesure du développement de la surface de réaction, jusqu'à un maximum, suivi d'un décroissement proportionnel avec la diminution de la surface respective, la dépendance de la vitesse de la grandeur et du caractère de la surface des oxydes, sont des arguments en faveur de l'hypothèse selon laquelle la combinaison de l'élément réducteur avec l'oxygène n'a pas lieu dans la phase gazeuse mais dans la couche d'adsorption.

Les résultats expérimentaux obtenus permettent de conclure que les vitesses de réduction des oxydes ne se trouvent pas dans une dépendance linéaire par rapport aux tensions de dissociation. La séparation de l'oxygène du réseau cristallin de la phase solide, pendant le processus de dissociation, est régie par d'autres lois que celles du processus de réduction.

Les valeurs approximativement grandes — et comparables comme ordre de grandeur — des vitesses de réduction des oxydes de nickel et de cobalt (NiO, CoO), bien que toutes leurs tensions de dissociation soient basses, correspondent à des valeurs réduites — et comparables comme ordre de grandeur — des énergies apparentes d'activation, qui varient entre 11 500 — 16 000 cal/mole, d'après les calculs faits suivant la relation d'Arrhenius et sur la base des résultats cinétiques enregistrés.

Les principes fondamentaux de la théorie de l'adsorption catalytique, établis pour les oxydes de fer, ainsi que pour quelques autres oxydes, ont été confirmés par l'expérience aussi bien pour le cas des réductions à hydrogène des oxydes de nickel et de cobalt — dans des conditions qui permettent d'obtenir le métal réduit en état solide.

La forme en S des courbes de réduction est exprimée par la relation empirique suivante, entre le degré de réduction y et le temps t,

$$y = \frac{1}{1 + e^{\frac{-t-A}{B}}},$$

relation qui concorde aves les résultats expérimentaux.

L'entier développement du processus de réduction dépend, en grande mesure, des valeurs de la température, du débit d'hydrogène, de la surface spécifique et de la manière dont les oxydes ont été préparés.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Installation d'analyse thermo-gravimétrique différentielle. *1* — Balance analytique à relais électronique ; *2* — Dispositif potentiométrique d'équilibrage et de mémorisation ; *3* — Four pour réduction ; *4* — Thermorégulateur à programme ; *5* — Millivoltmètre enregistreur.

Fig. 2. — Forme de variation du degré de réduction et de la diminution de l'oxygène, en fonction du temps, au cas de la réduction de NiO à différentes températures.

Fig. 3. — Forme de variation du degré de réduction et de la diminution de l'oxygène, en fonction du temps, au cas de la réduction de CoO à différentes températures.

Fig. 4. — Forme de variation en poids (diminution de O_2) en fonction du temps et de la température lors de la réduction des oxydes de nickel et de cobalt ; la température croît constamment à raison de 3,3°C par minute.

Fig. 5. — Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées du degré de réduction en fonction du temps, à 250°C, écheantillon de NiO.

Fig. 6. — Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées du degré de réduction, en fonction du temps, à 300°C, échantillon de NiO.

Fig. 7. — Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées du degré de réduction, en fonction du temps, a 250°C, échantillon de CoO.

Fig. 8. — Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées du degré de réduction, en fonction du temps, à 300°C, échantillon de CoO.

Fig. 9. — Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées du degré de réduction, en fonction du temps, à 400°C, échantillon de CoO.

Fig. 10. — Forme de variation de la vitesse (moyenne) de réaction (mg O_2/min) en fonction du temps (minutes) à différentes valeurs de la température, pour les essais expérimentaux effectués à certains intervalles de temps, bien déterminés. *a* — Echantillon de NiO calciné à 800°C. *b* — Echantillon de CoO.

BIBLIOGRAFIE

1. L. WÖHLER, O. BOLZ, Zs. Electroch., *27*, 413 (1921).
2. A. F. BENTON, P. EMMET, J. Am. Chem. Soc., *46*, 2728 (1924).
3. I. LANGMUIR, J. Am. Chem. Soc., *38*, 2263 (1916).
4. D. P. BOGATKI, Metalurg., *4* (1937).
5. L. WÖHLER, O BOLZ, Zs. Anorg. Chem., *27*, 406 (1921).
6. P. EMMETT, J. F. SCHULTZ, J. Am. Chem. Soc., *52*, 1782 (1930).
7. I. CHANDRON, Am. Chim. phys., *16*, 242 (1921).
8. E. P. TATIEVSKAIA, C. I. CIUFAROV, *Studiul cinetic al reducerii şi disocierii oxizilor metalici*. O.T.N. *6*, 899 (1946); *7*, 1005 (1946).
9. И. В. ЦВЕТКОВ, Д. М. ЧИЖИКОВ, Издат. Акад. Наук СССР, Москва, *2* (1957).
10. A. M. DAMOV, *Analiza tehnică a minereurilor şi metalelor*. Ed. tehnică, Bucureşti, 192, 453.
11. — *Analiza tehnică a minereurilor şi metalelor*. Ed. tehnică, Bucureşti, 1952, 363.
12. F. M. LEA, R. NURSE, J. Soc. Chem. Industr., *58*, 277 (1939).
13. P. BALTA, Buletinul Inst. politehnic Bucureşti, XIX, *3—4*, 199—204 (1957).
14. Г. И. ЧУФАРОВ, Журн. физической химии, *1*, 26 (1952).

CONTRIBUȚII LA VALORIFICAREA TITANULUI ȘI FIERULUI DIN CONCENTRATE DE ILMENIT PROVENITE DIN ALUVIUNI

DE

A. MOSCOVICI și G. FRUMOSU

Cele mai răspîndite surse de materie primă pentru extragerea titanului sînt minereurile ilmenitice și titano-magnetitice. Din aceste minereuri, prin operațiuni de preparare fizico-mecanice, se obțin concentrate de titan cu un conținut de 35—45% TiO_2 și 35—45% FeO [1].

Prima fază de prelucrare a concentratelor titanifere constă în eliminarea fierului și obținerea unui produs bogat în bioxid de titan.

O metodă care se bucură în prezent de o largă răspîndire este topirea reductoare în cuptor electric a concentratelor de titan, în vederea obținerii unei zguri titanifere și a fontei.

Separarea fierului de titan se bazează, în cazul topirii reductoare, pe aceea că în primul rînd se reduce oxidul feros, datorită energiei sale de formare mai scăzute ($\triangle H = 64{,}3$ cal/mol) față de aceea a TiO_2 ($\triangle H = 218$ cal/mol). Reducerea bioxidului de titan cu carbon are loc la temperaturi ridicate (1 600—1 700°C) cu formare de carbură de titan după reacțiile

$$TiO_2 + 2C = Ti + 2CO, \quad (1)$$

$$Ti + C = TiC \quad (2)$$

și oxizi inferiori de titan, Ti_2O_3 și TiO[2]. Formarea titanului metalic conform reacției (1), este împiedicată de prezența carbonului și oxigenului legat sau liber.

Zgura titaniferă este un amestec complex format din bioxid de titan, oxizi inferiori ai acestuia și carbura de titan, împreună cu combinațiuni ale oxizilor de titan cu oxizii altor metale (SiO_2, MgO, Al_2O_3, MnO), ce se găsesc în concentratul de titan sau se introduc drept fondanți.

Temperatura de topire a zgurilor titanifere variază între 1 500 și 1 700°C în funcție de compoziția șarjei.

Temperaturile de topire ai principalilor componenți din zgură sînt următoarele [3]:

TiO_2	1 840°C,
Ti_2O_3	1 725°C,
TiO	1 760°C,
eutecticul 18% Ti_2O_3 în TiO_2	1 540°C,
TiC	3 140°C.

Zgurile tetanifere se caracterizează printr-o vîscozitate mare.

Cauza vîscozității ridicate a zgurii nu a fost încă elucidată și se presupune că ea se datorește prezenței oxizilor inferiori de titan și mai

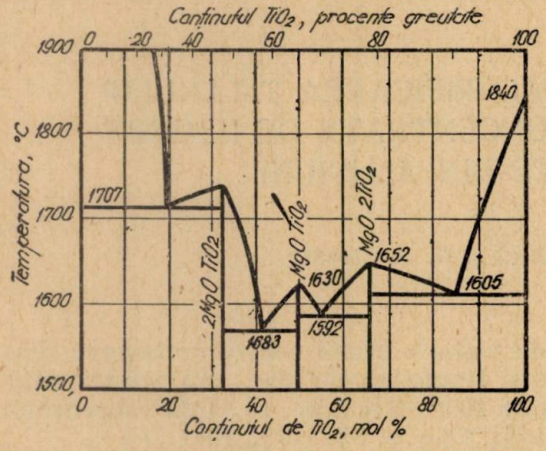


Fig. 1. — Diagrama sistemului binar $MgO-TiO_2$.

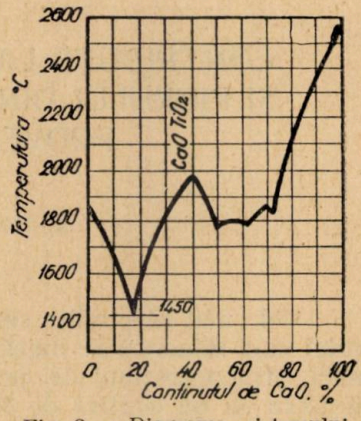


Fig. 2. — Diagrama sistemului binar $CaO-TiO_2$.

ales carburii de titan. De aceea, pentru micșorarea vîscozității și temperaturii de topire se adaugă fondanți MgO, CaO, MnO [4].

Diagramele sistemelor binare $CaO-TiO_2$ și $MgO-TiO_2$, indică formarea unor combinațiuni chimice (fig. 1, 2). Eutecticele $MgO.\ TiO_2$ — $-\ TiO_2$ și $CaO.\ TiO_2 - TiO_2$, au următoarele temperaturi de topire: 1 450°C pentru un conținut de 18% CaO și 82% TiO_2, 1 606°C pentru un conținut de 8% MgO și 92% TiO_2.

O secțiune $TiO_2 \cdot MgO$ — $-CaO \cdot TiO_2$, în diagrama ternară $TiO_2 - MgO - CaO$, arată regiuni cu temperatură de topire de 1 375°C și cu fluiditate satisfăcătoare.

Adaosul de Al_2O_3, SiO_2 deși contribuie la scăderea temperaturii de topire, duce la creșterea vîscozității zgurii [4], [5].

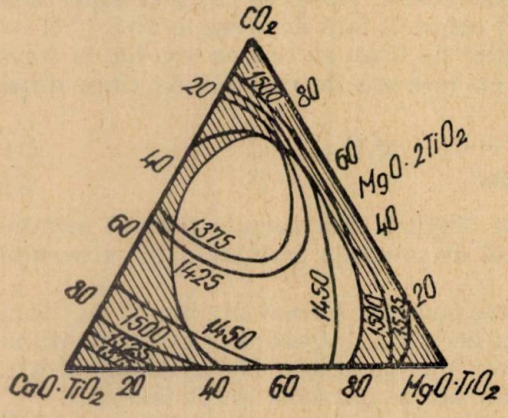


Fig. 3. — Secțiune în diagrama sistemului ternar $MgO-CaO-TiO$.

Eutecticul cu 20% Al_2O_3 și 20% TiO_2, se topește la 1 705°C, iar cel cu 20% TiO_2 și 80% SiO_2, la 1 540°C.

Prezența oxidului feros mărește fluiditatea zgurii prin contribuția pe care o are la descompunerea carburii de titan ce se formează în pro-

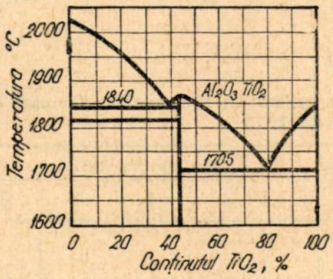


Fig. 4. — Diagrama sistemului binar Al_2O_3—TiO_2.

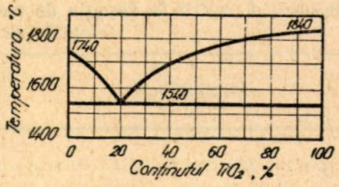


Fig. 5. — Diagrama sistemului binar SiO_2—TiO_2.

cesul de reducere a concentratelor. Din acest motiv se recomandă ca în zgură să rămînă o anumită cantitate de FeO [5].

Tendința este ca topirea concentratelor de titan să se efectueze fără adaos de fondanți, deoarece prezența acestora diluează zgura titaniferă și creează dificultăți la clorurare [6]. Aceste dificultăți constă, pe de o parte în creșterea consumului de clor (ordinea de clorurare a oxizilor prezenți în zgură fiind — FeO — MgO — CaO — TiO_2 — SiO_2), iar pe de altă parte prin aceea că clorurile de magneziu și calciu, avînd un punct de topire de circa 700°C, contribuie la sinterizarea șarjei, împiedicînd decurgerea normală a procesului de clorurare [7], care are loc în jurul temperaturii de 700°C.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Concentratele de ilmenit în amestec cu reducător, fără adaos de fondanți, au fost topite la temperaturi de 1 600—1 700° C în cuptor electric cu arc, obținîndu-se fontă și zgură bogată în bioxid de titan.

Încercările de topire reducătoare au fost executate în două etape:

— topiri în cuptor electric cu arc de 60 kVA,

— topiri în cuptor electric cu arc de 400 kVA.

1. Încercările de topire în cuptor electric cu arc de 60 kVA

În prima etapă s-a studiat influența excesului de carbon asupra conținutului de bioxid de titan și fier în zgură.

Pentru topire s-a utilizat un cuptor electric cu arc cu transformator monofazic de 60 kVA fără boltă, cu un electrod fix format din vatra cuptorului, celălalt fiind mobil cu un diametru de 150 mm. Pereții cup-

torului au fost căptuşiţi cu magnezită, iar vatra cu masă carbonică, pentru a asigura conductibilitatea electrică. Volumul cuptorului utilizat era de 4 000 cm^3.

Pentru topire s-a utilizat 30 V şi 2,4 — 3,2 kA. Cantitatea de material introdus sub formă de pelete (de 10—25 mm) a fost de 7 kg. Durata

Tabela 1

Variaţia compoziţiei zgurii în funcţie de excesul de carbon la încercările executate în cuptorul electric cu arc de 60 kVA

Nr. crt.	Denumirea	Numărul de topiri						
		1	2	3	4	5	6	7
1	Raportul dintre cantitatea reală de carbon şi cea stoichiometric necesară reducerii fierului (α)	1,48	1,7	2,0	2,1	2,2	3	3,5
2	Compoziţia zgurii :							
3	TiO_2 %	59,55	59,86	57,25	60,9	61,67	76,09	84,85
4	FeO %	14,85	11,40	14,60	16,79	12,60	21,85	7,42
5	Fe metalic %	2,47	4,51	3,15	1,81	0,33	20,46	—

de încărcare a şarjei a fost de 10—20 minute, iar cea de topire de 60—90 minute.

Compoziţia chimică a concentratului introdus a fost următoarea : TiO_2 — 40, 51%, FeO — 34,35%, SiO_2 — 1,22%, CaO — 2,5%, MgO — urme, Mn — 1,37%.

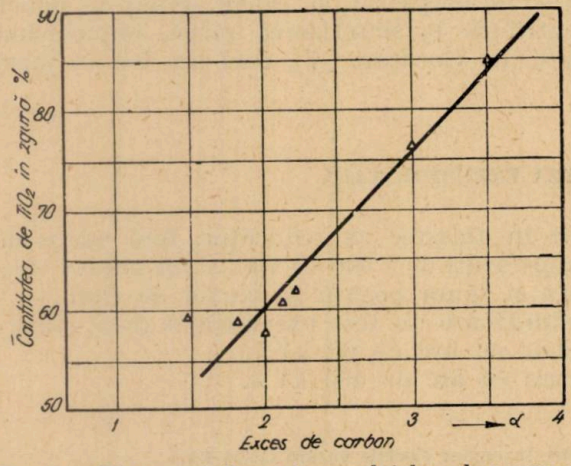


Fig. 6. — Diagrama influenţei excesului de carbon asupra conţinutului de TiO_2 în zgură (topire într-un cuptor de 60 kVA).

Ca reducător s-a utilizat cocs de petrol cu 70% carbon, 25,9% volatile şi 3,25% cenuşă.

Rezultatele încercărilor sînt arătate în tabela 1 şi figura 6. Din datele arătate în tabela 1 şi figura 6 reies următoarele : Prin topirea concentratelor fără adaos de fondanţi, se pot obţine zguri cu un conţinut ridicat de TiO_2 de 76=85%, şi cu un conţinut redus de fier de aproximativ 8%, utilizînd un exces de carbon de 3—3,5 ori faţă de cantitatea stoichiometrică necesară reducerii fierului. În condiţiile unui exces de carbon, $\alpha = 3,5$, vîscozitatea zgurei obţinute a crescut, separîndu-se greu de fontă. Aceasta a antrenat mult fier metalic care a putut fi îndepărtat prin separare magnetică.

Cu cît α este mai mic, cu atît fluiditatea zgurii este mai mare. Aceasta se datoreşte prezenţei unei cantităţi mai mari de FeO, care împiedică formarea de oxizi inferiori de titan şi a carburii de titan.

Pentru a obţine o zgură cu o bună fluiditate şi cu un conţinut relativ redus în FeO, este recomandabil să se lucreze cu un exces de carbon, $\alpha \approx 2-3$.

2. Încercări de topire în cuptor electric cu arc de 400 kVA

Rezultatele obţinute anterior cu privire la influenţa excesului de carbon asupra calităţii zgurii (conţinutul în TiO_2, fluiditate), au fost verificate prin topiri într-un cuptor electric cu arc de 400 kVA.

Ca reducător s-a utilizat cocs de petrol şi rumeguş de lemn.

Introducerea rumeguşului după anumite indicaţii [8], are o influenţă favorabilă asupra desfăşurării procesului de topire a concentratului de titan din următoarele motive:

— concentratele se pot topi în formă de pulbere fără o prealabilă peletizare;

— în momentul încărcării şarjei, pierderile de reducător se micşorează;

— suprafaţa de contact dintre reducător şi concentrat se măreşte.

Topirile s-au executat într-un cuptor electric, tip Héroult de 400 kVA cu boltă, căptuşit cu cărămizi de magnezită şi avînd următoarele caracteristici:

— suprafaţa vetrei de . . . . . 0,47 m^2,
— capacitatea cuptorului . . . . . 0,5 t,
— diametrul electrozilor . . . . . 120 mm.

Pentru topiri s-a utilizat o intensitate de 2 300 A şi o tensiune de 120 V între faze. Şarja formată dintr-un amestec de concentrat, rumeguş şi cocs de petrol, a fost încărcată peste o baie de fontă topită. Produsele topirii (fonta şi zgura) s-au turnat împreună într-o lingotieră în vederea separării.

Compoziţia chimică a componenţilor şarjei a fost următoarea:

ilmenit: 43,83% TiO_2, 37,3% Fe, 5,13% SiO_2, 1,55% MgO,

cocs de petrol: 77,9%C, 0,8% cenuşe, 0,5%S, 10,8% volatile şi 7,8% umiditate,

rumeguş cu: 23% C şi 8,5% umiditate.

Pentru toate topirile, cantitatea de reducător menţinută sub formă de cocs a fost cea necesară teoretic pentru reducerea fierului; cantitatea de rumeguş introdusă în reducător era variabilă.

Rezultatele încercărilor de topire sînt arătate în tabela 2 și figurile 7 și 8.

Tabela 2

Condițiile de lucru și rezultatele obținute la încercările de topire în cuptorul electric cu arc de 400 kVA

Indicații	U/M	Perioade de topire			
		I	II	III	IV
Cantitatea de conc.	kg	800	1 200	400	400
Cantitatea de cocs petrol	„	80	120	40	40
Cantit. de rumeguș	„	800	900	200	100
Raportul α dintre cantitatea reală de carbon și cea stoichiometrică necesară reducerii fierului		3,9	3,2	2,4	1,7
Carbon sub formă de cocs	%	25	32,5	40	57,5
Carbon sub formă de rumeguș	%	75	67,5	60	42,5
Rap. rumeguș-min.	—	1	0,75	0,50	0,25
Durata de topire a șarjei	ore	2,17′	1,55′	1,20′	0,50′
Consumul de energie	kWh/t ilmenit				
Consum de energie	kWh/t zgură	1 185	862	663	700
Cantit. de zgură	kg	2 870	1 720	1 600	1 450
Cantit. de fontă	„	383	605	180	193
Analiza zgurii :		160	300	88	85
TiO_2	%	56,04	69,37	72,43	57,85
FeO	%	5,83	7,25	9,64	17,10
MgO	%	18,78	12,32	7,64	10,34
CaO	%	8,94	5,70	3,48	2,49
SiO_2	%	9,16	7,33	8,60	8,57
Analiza fontei :					
Ti	%	1,60	0,964	0,58	0,43
C	%	4,05	4,050	4,09	3,37
Si	%	1,04	0,650	0,45	0,26

Din datele arătate în tabela 2 și diagramele din figurile 7 și 8 reies următoarele :

— principalii indici tehnici ai topirii (compoziția zgurii și fontei, fluiditatea zgurii, durata și consumul specific de energie la topire) sînt influențați de variația excesului de carbon ;

— mărirea excesului de carbon în șarja de topire pînă la de 3,2 ori, față de cantitatea teoretic necesară reducerii fierului, duce la o creștere a conținutului de TiO_2 în zgură pînă la aproximativ 70% și la o descreștere a conținutului de FeO pînă la aproximativ 7% ;

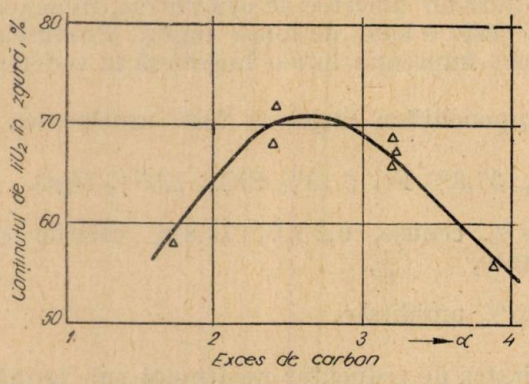


Fig. 7. — Diagrama influenței excesului de carbon asupra conținutului de TiO_2 în zgură (topire într-un cuptor de 400 kVA).

— pe măsură ce excesul de carbon se măreşte, creşte consumul specific de energie şi durata de topire, precum şi conţinutul de Ti, C, Si în fontă;

— fluiditatea zgurii se menţine satisfăcătoare pînă la utilizarea unui exces de carbon $\alpha \approx 3{,}2$.

În aceste cazuri, decantarea are loc în bune condiţii, zgura se separă uşor de fontă. Ea este casantă, uşoară, cu aspect cenuşiu strălucitor. Pentru $\alpha = 3{,}9$ zgura se separă greu de fontă.

În zgură s-a identificat prezenţa oxidului de magneziu. Pentru $\alpha = 1{,}7 - 3{,}2$, conţinutul de magneziu corespunde eutecticului $MgO.2TiO_2 - TiO_2$ (8% MgO şi 92% TiO_2), iar pentru $\alpha = 3{,}9$ conţinutul de MgO creşte pînă la 19%. Creşterea conţinutului de magneziu în zgură se explică prin mărirea temperaturii în cuptor, datorită excesului mare de carbon ($\alpha = 3{,}9$); aceasta provoacă o solicitare mai mare a căptuşelii magnezitice a cuptorului.

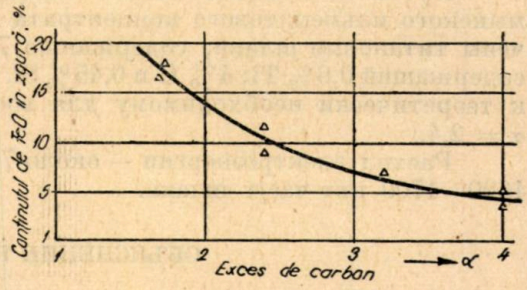


Fig. 8. — Diagrama influenţei excesului de carbon asupra conţinutului de FeO în zgură.

În zgurile obţinute în încercările noastre s-a identificat şi CaO care provine tot din căptuşeala cuptorului.

Pentru a se evita atacul căptuşelii şi impurificarea zgurii cu MgO sau CaO, se recomandă stamparea vetrei şi a orificiului de scurgere a cuptorului cu zgură bogată în TiO_2.

CONCLUZII

1. Pentru a obţine zguri titanifere fluide cu un conţinut de 70 — —72% TiO_2 şi un conţinut de 7—9% FeO, trebuie să se utilizeze un exces de carbon de 2,4 — 3,2 ori mai mare faţă de cantitatea teoretic necesară reducerii fierului.

2. O parte din reducător poate fi înlocuită cu rumeguş (minereu/ /rumeguş = 0,5 — 0,75).

3. Consumul de energie electrică este de circa 700 —900 kWh/t ilmenit respectiv 1 600 — 1 700 kWh/t zgură).

4. Pentru a proteja căptuşeala magnezitică a cuptorului de atacul zgurii, se recomandă introducerea de MgO în cantitate corespunzătoare eutecticului $MgO.2TiO_2 - TiO_2$, sau ştamparea vetrei cuptorului şi a orificiului de scurgere cu zgură bogată în TiO_2.

Primită la redacţie la data de 5 martie 1960.

К ВОПРОСУ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА ИЗ ИЛЬМЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ РАССЫПНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

РЕЗЮМЕ

Путем восстановительной плавки в электродуговой печи румынского ильменитового концентрата без добавки флюсов были получены титановые шлаки, содержащие 72% TiO_2 и 9,64% FeO, и чугун, содержащий 0,6% Ti; 4% C и 0,45% Si. Избыток углерода по отношению к теоретически необходимому для восстановления железа был равен $\alpha = 2{,}4$.

Расход электроэнергии — около 700—900 квт-час/т ильменита или 1600—1700 квт-час/т шлака.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Диаграмма бинарной системы $MgO-TiO_2$
Рис. 2. — Диаграмма бинарной системы $CaO-TiO_2$.
Рис. 3. — Сечение в диаграмме тройной системы $MgO-CaO-TiO$.
Рис. 4. — Диаграмма бинарной системы $Al_2O_3-TiO_2$.
Рис. 5. — Диаграмма бинарной системы SiO_2-TiO_2.
Рис. 6. — Диаграмма влияния избытка углерода на содержание TiO_2 в шлаке.
Рис. 7. — Диаграмма влияния избытка углерода на содержание TiO_2 в шлаке.
Рис. 8. — Диаграмма влияния избытка углерода на содержание FeO в шлаке.

CONTRIBUTION À LA MISE EN VALEUR DU TITANE ET DU FER DES CONCENTRÉS D'ILMÉNITE PROVENANT DES ALLUVIONS

RÉSUMÉ

Par fusion réductrice du concentré d'ilménite provenant de la République Populaire Roumaine, sans introduire des fondants, dans le four électrique à arc, et en utilisant un excès de carbone de 2,4 fois par rapport à la quantité théoriquement nécessaire à la réduction du fer, on obtient des scories titanifères ayant une teneur de 72% TiO_2 et 9,64% FeO, ainsi que de la fonte à 0,6% Ti, 4% C et 0,45% Si.

La consommation d'énergie électrique est d'environ 700 — 900 kWh/t d'ilménite, ou d'environ 1 600 — 1 700 kWh/t de scories.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme du système $MgO-TiO_2$.
Fig. 2. — Diagramme du système $CaO-TiO_2$.
Fig. 3. — Section à travers le diagramme du système $MgO-CaO-TiO$.

Fig. 4. — Diagramme du système $Al_2O_3-TiO_2$.
Fig. 5. — Diagramme du système SiO_2-TiO_2.
Fig. 6. — Diagramme de l'influence de l'excès de carbone sur la teneur en TiO_2 des scories (fusion dans un four de 60 kVA).
Fig. 7. — Diagramme de l'influence de l'excès de carbone sur la teneur en TiO_2 des scories (fusion dans un four de 400 kVA).
Fig. 8. — Diagramme de l'influence de l'excès de carbone sur la teneur en FeO des scories.

BIBLIOGRAFIE

1. G. A. MEERSON, A. N. ZELIKMAN, *Metalurgia metalelor rare*. Moscova, 1955.
2. I. N. ROSS, J. of Metals, X, *6*, 407 (1958).
3. E. S. BUMBS, H. D. KESSLER, M. HAUSEN, *Titan*, Culegere de traduceri din literatura străină, *3*, 202—219 (1954).
4. К. КРОЛЛ, *Проблемы современной металлургии*, *4*, 34—45 (1955), из Metall Industry, *4* и *9* (1955) и *1* — *2* (1955)
5. I. P. KISLEAKOV, *Metalurgia metalelor rare*. Moscova, 1957, 117—120.
6. А. РОБЕРСОН, *Проблемы современной металлургии*, *5*, 51—53 (1956), из J. of Metals, VII (1955).
7. МОРОЗОВ, СТЕФАНЮК, Ж. неорганической химии, *3*, (10) 2336 (1958).
8. G. E. VIENS, R. CAMPBELL, The Canadian Mining and Met. Bull., iulie, 543 (1957).

FOLOSIREA IZOTOPILOR RADIOACTIVI ŞI RADIAŢIILOR NUCLEARE ÎN CERCETAREA PROCESULUI DE FLOTAŢIE*)

DE

IGOR NIKOLAEVICI PLAXIN

Metoda de preparare prin flotaţie a minereurilor este în prezent cea mai răspîndită, în comparaţie cu celelalte metode de preparare. Cu toate acestea unele principii teoretice, care stau la baza procesului de flotaţie şi metodele lui de control prezintă multe defecte esenţiale, mai ales din cauză că teoria procesului, bazată pe principiile generale de chimie a fenomenelor de suprafaţă, şi realizarea lui tehnică nu au punţi îndeajuns de stabile şi sigure, care să reprezinte teoria specială a procesului dat.

O serie de factori avînd caracter endogen, cum sînt structura substanţei cristaline, muchiile feţelor care se formează la măcinarea substanţei, precum şi o mulţime de factori exogeni, dintre care mai ales interacţiunea gazelor cu faza lichidă şi componenţii ei, influenţează desfăşurarea acestui proces.

Cercetările procesului de flotaţie, care se fac în multe alte cazuri folosind metodele clasice de chimie analitică şi metodele bazate în primul rînd pe noţiuni despre compoziţia fazei volumetrice, sînt inaplicabile în cazul de faţă, deoarece aci problema principală este studierea straturilor ce se formează la suprafaţa particulelor de mineral, în urma interacţiunii cu reactivii, adică în limitele stratului monomolecular.

Datorită acestui fapt domeniul de faţă a devenit obiectul cercetărilor, numai în momentul extinderii folosirii izotopilor radioactivi în cercetările tehnologice.

Asemenea cercetări au fost executate de cîteva institute: Mehanobr din Leningrad, Ghinţvetmet, Nigrizoloto din Moscova, Institutele Acade-

*) Articolul a fost trimis revistei la 8 ianuarie 1960 de către prof. Igor Nikolaevici Plaxin, membru corespondent al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., şeful secţiei de preparare a substanţelor minerale utile a institutului de mine al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S.

miei de Ştiinţe, ca Institutul de combustibili minerali, Institutul de minerit, precum şi o serie de laboratoare.

În străinătate, în această direcţie s-a lucrat la Institutul tehnologic din S.U.A. de către profesorul G a u d i n şi colaboratorii lui.

Metodele de bază, folosite la cercetări în Institutul de minerit al Academiei de Ştiinţe U.R.S.S., sînt radiometria şi activitatea indusă, care se naşte în urma bombardării nucleelor.

Pe lîngă aceste metode, în laboratorul nostru, s-au elaborat şi se aplică în mod sistematic cîteva metode de cercetare micro-autoradiografică, care se foloseau înainte în mineralogie, la studiul obiectelor radioactive, în metalografie şi în cercetările biologice [1], [2].

Folosirea microradiografiei în combinaţie cu radiometria, activitatea indusă şi studiul proprietăţilor electrochimice a dat posibilitatea să se dea răspunsuri cu o orientare mai nouă la problemele care se ivesc în domeniul teoriei şi controlului procesului de flotaţie.

Radiometria, răspunzînd la unele probleme importante, nu poate să răspundă la problema repartizării reactivilor pe suprafaţa particuculelor de material.

La problema aceasta se poate răspunde într-o anumită măsură folosind microradiografia, mai ales pentru cazurile cînd există o fixare durabilă prin chemosorbţie a reactivilor pe suprafaţa mineralelor [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9].

Analiza microradiografică a produselor flotaţiei este dificilă. Particulele de minerale din tulbureala de flotaţie au dimensiuni foarte mici (10 — 100 μ), ceea ce cere emulsii fotografice cu mare putere rezolutivă.

Căile principale de cercetări microradiografice, elaborate de noi, sînt prezentate mai jos.

Metoda microradiografiei de contact. La această metodă, particulele de minerale din tulbureala de flotaţie se fixează pe lamă astfel ca feţele mineralelor să stea pe un plan. Lama preparată astfel se aşază pe o placă fotografică pentru expunere. Apoi placa se developează şi se cercetează la microscop.

Prin folosirea metodei microradiografiei de contact s-a putut determina stabilitatea considerabilă a locurilor de fixare a xantatului pe suprafaţa particulelor de galenă. Caracterul general de repartizare a xantatului pe suprafaţa particulelor se menţine atît la păstrarea lor în timp de cîteva ore în apă distilată, cît şi după uscarea mineralului înainte de microradiofotografiere. Prin urmare uscarea prealabilă, nemodificînd caracterul adevărat de repartizare a reactivului pe suprafaţa particulelor, uşurează simţitor lucrul [9].

Metoda microradiografiei urmelor. La această metodă, particulele de minerale se scufundă direct într-o emulsie fotografică topită, sau se acoperă cu o emulsie lichidă sau detaşabilă. Aflîndu-se în contact perfect cu emulsia, particula de mineral impresionează porţiunea de emulsie care aderă direct la sectorul radioactiv al suprafeţei.

După expunere emulsia împreună cu particulele de mineral se developează, se fixează, se usucă. Apoi se face cercetarea microscopică a radiogramelor. Această metodă permite să se aprecieze repartizarea

reactivului radioactiv, atît pe suprafaţa particulelor, cît şi între diferitele particule din tulbureala de flotaţie.

Procesul „umed" de microradiografie. Această metodă, bazată pe procesul de adsorbţie fizică şi de maturaţie a cristalelor de argint pe centrele active de emulsie într-o soluţie care conţine ioni de argint, a fost elaborată de G o m b e r g şi folosită de el la cercetările biologice şi metalografice [2].

La institutul de minerit, metoda microradiografiei se foloseşte la studiul repartizării reactivilor pe suprafaţa particulelor de minerale. La cercetarea microscopică a locurilor de fixare a reactivului radioactiv,

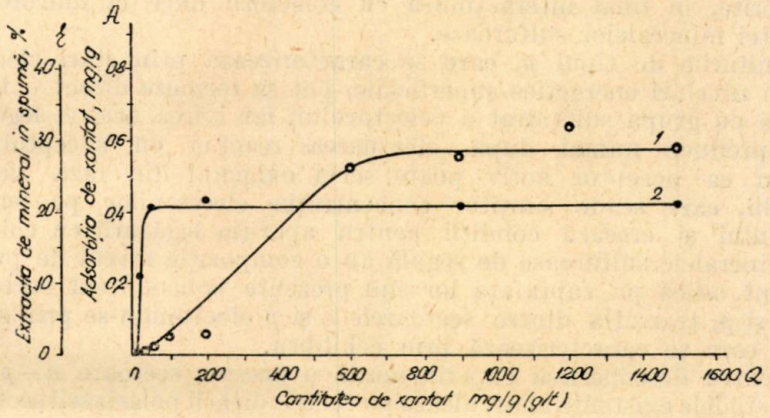


Fig. 1. — Influenţa cantităţii de butil xantat asupra adsorbţiei reactivului de către blenda nr. 2 (curba *1*) şi extracţia de mineral (curba *2*).

aceste locuri se văd sub forma de granule de argint relativ mari al căror număr, după G. Gomberg, se află în dependenţă aproape liniară faţă de intensitatea radiaţiei β.

Cercetarea interacţiunii reactivilor cu minerale folosind izotopii radioactivi, a dat posibilitatea studierii influenţei densităţii stratului de adsorbţie asupra rezultatelor flotaţiei.

Folosirea reactivilor de sulfhidrat (S^{35}) în condiţii obişnuite de flotaţie a arătat că nu există o corelaţie direct univocă între mărirea densităţii medii a stratului de colector pe mineral şi flotabilitatea lui (fig. 1).

O corelaţie a mărimii adsorbţiei cu extracţia se vede numai într-un interval de consum mic de colector, precum şi în condiţiile unui regim de oxigen insuficient.

Cercetările cu folosirea microautoradiografiei au permis să se stabilească pentru prima dată experimental acoperirea neregulată cu colector a particulelor minerale (mozaicitatea) şi la mărirea consumului de colector — prezenţa unei acoperiri în mai multe straturi a diferitelor sectoare ocupate de colector, în timp ce în alte locuri reactivul lipseşte (fig. 2).

Pentru confirmarea rezultatelor cercetărilor microautoradiografice ale caracterului xantatului, s-au studiat parametrii electrici ai suprafeţii mineralelor sulfuroase. Din cauza proprietăţilor de semiconductori ale sulfurilor, trebuie să ne aşteptăm la existenţa pe suprafaţa acestor minerale a tranziţiilor $n-p$, provocate atît de dezechilibrul compoziţiei volumetrice şi structurii mineralului, cît şi de procesele de adsorbţie la suprafaţa lui.

După cum a fost stabilit prin cercetări numeroase, sulfurile, în urma devierii de la stoichiometricitate şi datorită prezenţei legăturii covalente, pot fi atît cu exces de metal (tip n), cît şi cu exces de sulf (tip p). Cu toate că procesele de suprafaţă în faza lichidă se produc pe căi diferite, în final interacţiunea cu colectorii duce la hidrofobizarea suprafeţei mineralelor sulfuroase.

Sulfurile de tipul p, care se caracterizează prin stări electronice libere şi niveluri energetice superficiale, pot să formeze direct o legătură durabilă cu grupa sulfhidrat a colectorului, iar ivirea acestei legături se poate produce numai după efectuarea reacţiei cu acceptorul. De exemplu ca acceptor activ poate servi oxigenul din faza lichidă a tulburelii, care scade simţitor concentraţia electronilor pe suprafaţa mineralului şi creează condiţii pentru apariţia legăturii cu colectorul.

Mineralele sulfuroase de regulă au o compoziţie mixtă de purtători de curent, adică pe suprafaţa lor sînt prezente concomitent sectoare de tipul n şi p, tranziţia dintre sectoarele n şi p efectuîndu-se prin sectoare neutre, care se caracterizează prin echilibru.

Pentru descoperirea experimentală a acestor sectoare $n-p$ dintre toate metodele existente a fost aleasă metoda indicării polarizării sectoarelor cu potenţiale electrice diferite.

Pentru descoperirea sectoarelor de donor (tip n) polarizarea s-a făcut într-o soluţie 0,01 M de $CuSO_4$ sau $AgNO_3$, iar pentru descoperirea sectoarelor de acceptor (tip p) în cazul PbS, polarizarea s-a făcut într-o soluţie KI şi în cazul mineralelor cu conţinut de fier într-o soluţie $K_3[Fe(CN)_6]$.

În figurile 3 *a* şi *b* sînt prezentate microfotografii cu sectoare de neomogenitate electrică pe suprafaţa mineralelor sulfuroase.

În urma acestor cercetări s-a descoperit pe suprafaţa multor minerale sulfuroase existenţa unor sectoare de tipul n şi p, al căror caracter de repartizare la suprafaţă coincide cu caracterul de repartizare a xantatului radioactiv, caracter stabilit mai înainte prin cercetări microautoradiografice.

Interacţiunile sectoarelor n şi p de pe suprafaţa mineralelor cu reactivi de flotaţie diferă oarecum între ele. În regiunea unui sector tip n interacţiunea se produce de preferinţă cu oxigenul şi cu cationii încărcaţi pozitivi, iar în sectoarele tip p, se produc legături durabile cu colectorii sulfhidrici la interacţiunea concurentă cu anionii încărcaţi negativ din faza lichidă a tulburelii.

În urma acestui complicat mecanism, de interacţiune a suprafeţii mineralelor cu reactivii de flotaţie, iese la iveală tabloul general a repartizării neuniforme a substanţelor adsorbite la suprafaţa mineralelor.

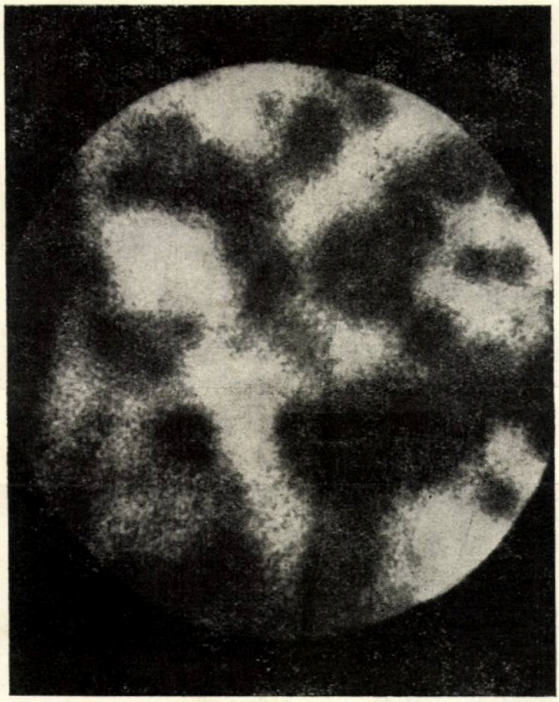
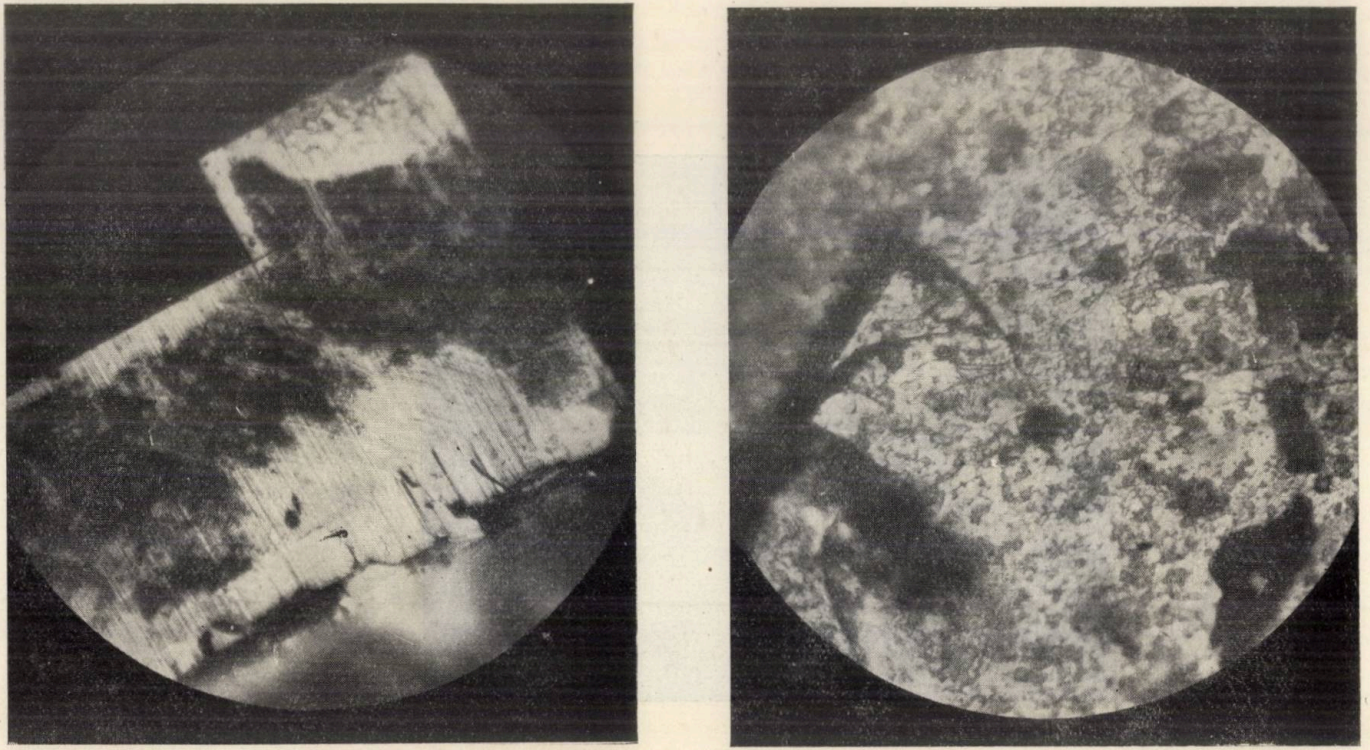


Fig. 2. — Microautodiagrama unei particule de galenă tratată cu etil xantant cu S^{35}. Cantitatea de reactiv 100 g/t. Mărire 300 ×.



a *b*

Fig. 3. — Microfotografia de repartizare a sectoarelor donoare (*a*) și acceptoare (*b*) pe galenă.

c. 152)

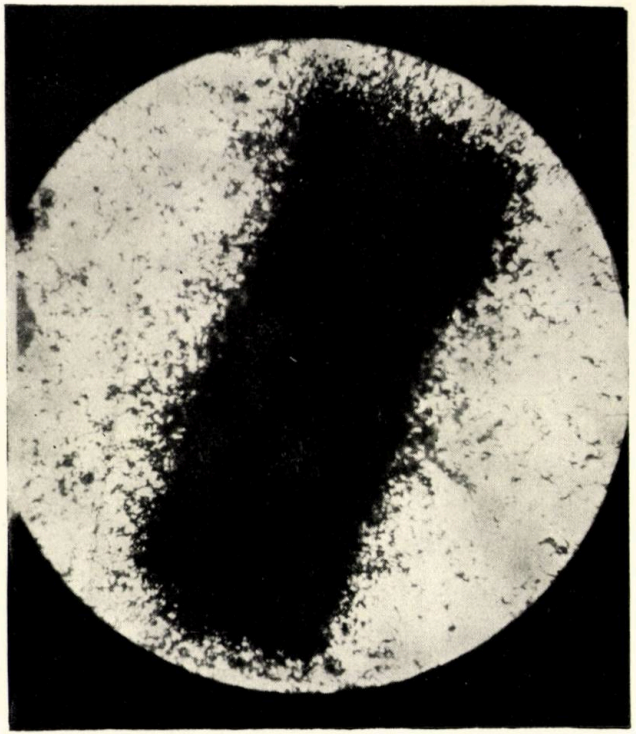


Fig. 4. — Microautodiagrama unei particule de galenă colectată în spumă la flotația cu 100 g/t butil xantat cu S^{35} și 64 g/t ulei de pin. Mărire 500×.

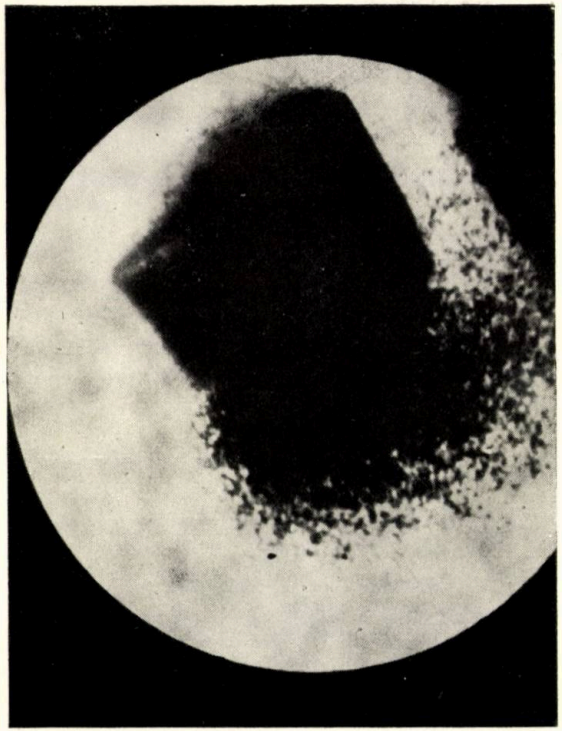
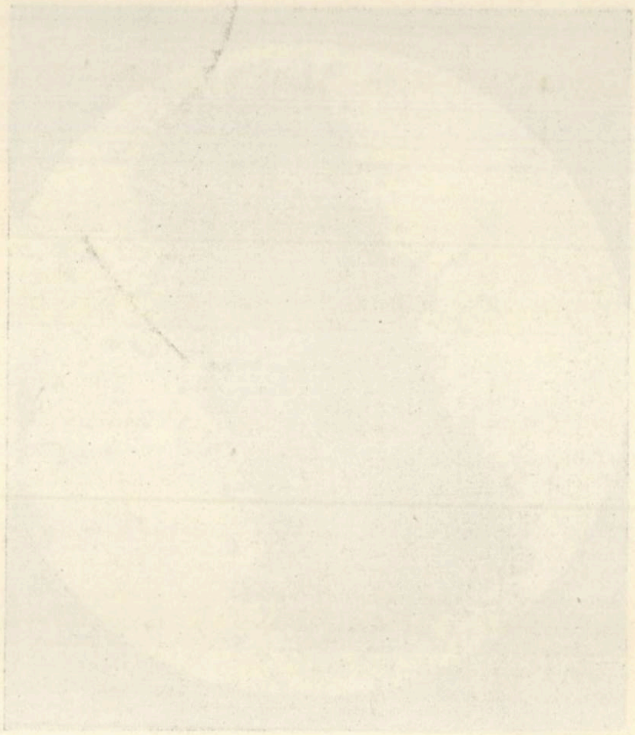
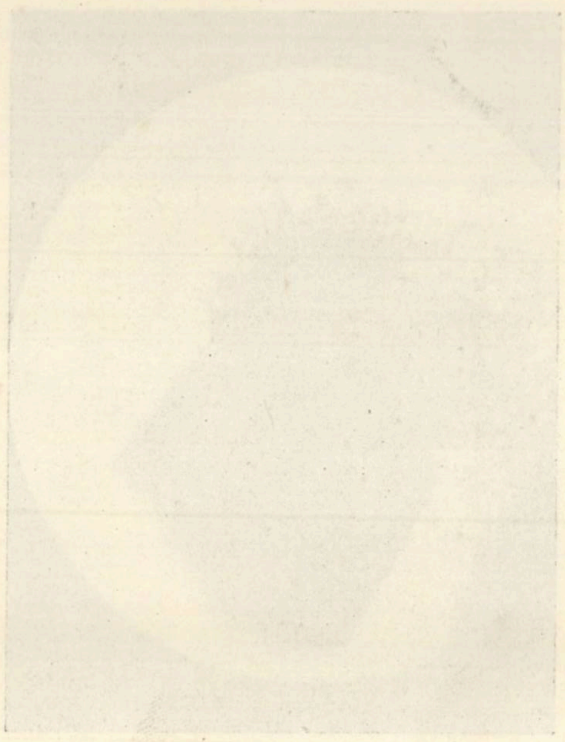


Fig. 5. — Microautodiagrama unei particule de galenă rămasă în tulbureală la flotația cu 100 g/t butil xantat cu S^{35} și 64 g/t ulei de pin. Mărire 500×.





Studiul microautoradiografic al particulelor tulburelii de flotaţie care sînt supuse acţiunii reactivilor, a arătat că, paralel cu repartizarea neuniformă a reactivului colector pe suprafaţa unor particule, se observă şi o repartizare deosebit de neuniformă a reactivului între diferitele particule ale tulburelii.

În spuma flotaţiei experimentale, de regulă, intră particule cu repartizare uniformă a colectorului pe toate feţele, cu toate că în limitele fiecărei feţe reactivul se fixează şi neuniform (fig. 4).

În tulbureala rămasă, pe lîngă particulele acoperite slab sau neacoperite cu reactiv, se găsesc particule care au o cantitate medie îndeajuns de mare de colector fixat, însă aşezat pe una sau două feţe, pe celelalte feţe reactivul lipsind cu desăvîrşire (fig. 5).

Metodele microradiografice elaborate la Institutul de Mine al Academiei de Ştiinţe U.R.S.S. au permis să se facă o apreciere cantitativă a gradului de neuniformitate a adsorbţiei reactivilor de flotaţie de către mineral [10], [11], [12], [13], [14].

Prin folosirea metodelor pomenite a fost cercetată interacţiunea xantaţilor de etil, butil şi izoamil cu calcopirită, galenă şi sfalerit, precum şi a tridecilatului cu fluorina.

Aprecierea repartizării reactivului la suprafaţa particulelor de mineral s-a făcut cu doi indici : cantitatea de reactiv fixat pe suprafaţă şi coeficientul de variaţie, adoptat în statistica matematică.

Rezultatele cercetărilor arată influenţa pe care o are asupra rezultatelor flotaţiei nu numai cantitatea de reactiv fixat, dar şi repartizarea lui pe suprafaţa particulelor.

La o cantitate suficientă de xantat fixat la suprafaţă *), trecerea particulei în spumă depinde, mai ales, de gradul de uniformitate a repartizării reactivului.

În cazul unei adsorbţii slabe de reactivi, cum se întîmplă de exemplu, la un pH mare, probabilitatea trecerii granulelor în spuma de flotaţie, se determină cu precădere nu prin caracterul repartizării reactivului pe suprafaţă, ci prin cantitatea reactivului fixat pe aceasta. Această dependenţă a rezultatelor flotaţiei de cantitate a reactivului adsorbit şi repartizarea lui pe suprafaţa particulelor se observă la flotaţia fluorinei cu tridecilat de sodiu.

Cu ajutorul unui aparat special construit în laboratorul nostru de către Bessonov [16], a fost studiat procesul de flotaţie şi s-a făcut aprecierea microradiografică a colectorului fixat pe suprafaţa mineralului în funcţie de acţiunea oxigenului.

Cercetarea a arătat lipsa totală de reactiv fixat (chiar la un consum atît de mare ca 1 000 g/t) şi lipsa flotaţiei într-un mediu care conţine numai urme de oxigen (fig. 6).

În cazul consumurilor mici de reactivi, oxigenul devine un reactiv suplimentar.

Pe măsura creşterii conţinutului de oxigen se măreşte numărul de sectoare active de donori, care accentuează procesul de acceptie,

*) În experienţele date era în limitele $4{,}9 \ldots 8{,}6 \times 10^{-12}$ mg/mm^2.

ceea ce mărește cantitatea de minerale, care se ridică la suprafață (pentru toți xantații studiați).

De asemenea s-a arătat radiografic influența lungimii catenei radicalului de hidrocarbură și oxigenului asupra repartizării reactivilor colectori.

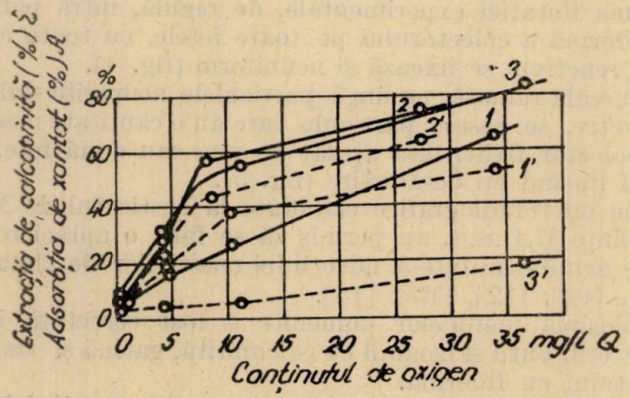


Fig. 6. — Influența oxigenului asupra flotației calcopiritei (dintr-un amestec cu cuarț) în mediu de argon la diferite cantități de etil xantat de potasiu marcat.

1, 2 și *3* — extracția în concentrat; *1', 2'* și *3'* — adsorbția de xantat; consumul de reactivi: la *1* și *1'*, 10 g/t; la *2* și *2'*, 100 g/t; la *3* și *3'*, 1000 g/t; ulei de pin cîte 50 g/t.

Cel mai uniform — la o concentrație mai mare de oxigen — se repartizează xantatul de alcooluri inferioare, de exemplu, etil-xantatul (fig. 7 și 8).

Oxigenul are influență și asupra gradului de uniformitate a repartizării reactivului oxihidrat la suprafața fluorinei.

Analiza microradiografică a produselor flotației fluorinei cu tridecilat de sodiu a arătat, că cea mai mare neregularitate în repartizarea colectorului pe suprafața particulelor produsului colectat în spumă se observă în cazul unei concentrații mici de oxigen în tulbureală.

O dată cu mărirea concentrației de oxigen, repartizarea reactivului capătă un caracter mai uniform (tabelă).

Concentrația oxigenului în tulbureală mg/l	Coeficientul de neuniformitate %	
	Produsul colectat în spumă	Produsul rămas în tulbureală
0,17	224	187
8,30	140	160
39,00	74	200

Fenomene asemănătoare se observă la suflarea oxigenului și azotului în cazul flotației baritei, titanului, zirconiului și fosforului [17], [18].

Fig. 7. — Microautodiagrama unei particule de galenă colectată în spumă la flotația în turbureală săracă în oxigen (O_2 : 0,16 mg/l). Mărire 500×.

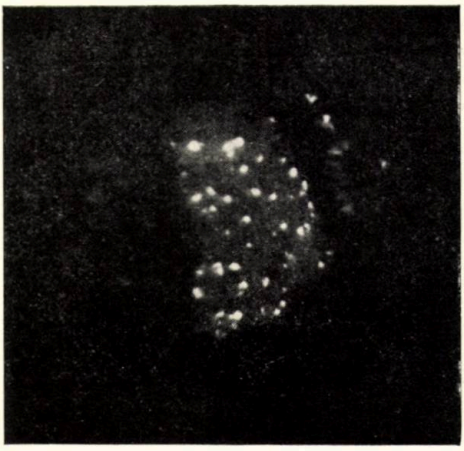


Fig. 8. — Microautodiagrama unei particule de galenă colectată în spumă la flotația în turbureală saturată în oxigen (O_2 : 37 mg/l). Mărire 500×.

Folosirea izotopilor a permis să se demonstreze prezenţa xantatului de etil fixat pe blenda de zinc (fig. 9) şi pe pirotină,ceea ce savanţii străini negau la început [23], [37], [41].

Cercetarea acestor sulfuri a permis să se demonstreze influenţa defectelor reţelei lor cristaline, asupra flotaţiei mineralelor. După caracterul cristalo-chimic pirotina şi blenda de zinc au comun aceea că perimetrele reţelelor lor cristaline variază în funcţie de compoziţia mineralelor, care nu este invariabilă. În reţeaua cristalină a blendei de zinc o parte din atomii

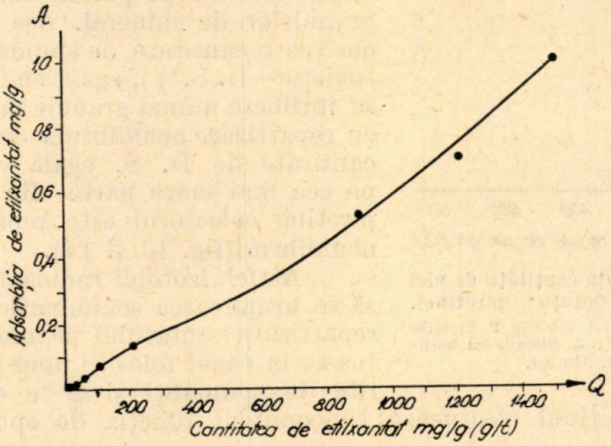


Fig. 9. — Adsorbţia etil xantatului de către ZnS preparată artificial.

zincului (pînă la 20%) poate fi înlocuită cu fier. În pirotină, în comparaţie cu compoziţia stoichiometrică a FeS, există totdeauna o cantitate excedentară de sulf (în loc de 36,4% conţinutul de sulf ajunge la 39—40%). Schimbarea parametrilor reţelei poate provoca schimbarea tipului de legătură în cristal, schimbarea stării energetice — prin urmare — poate influenţa proprietăţile mineralelor [19], [20], [39], [42].

Precum se ştie pirotina şi blenda de zinc fac parte din sulfurile cel mai greu de flotat. Mărirea cantităţii de xantat sau folosirea unui xantat cu o lungime mai mare a catenei hidrocarburii, are o influenţă neînsemnată asupra creşterii extracţiei de mineral în produsul colectat în spumă, cu toate că adsorbţia colectorului pe mineral se măreşte foarte vizibil (fig. 10).

Folosirea comună a xantaţilor de alcooli inferiori şi dozajelor mărite de spumant a permis să se obţină rezultate satisfăcătoare pe o scară destul de largă a indicelui de hidrogen în mediu [21], [22], [23].

Introducerea sulfului 35, în componenţa xantaţilor de diferite tipuri, a permis urmărirea adsorbţiei colectorului de către minerale în timpul flotaţiei, în cazul folosirii cantităţilor mărite de spumant.

Spre deosebire de blendă, la care adsorbţia în mod practic rămîne aproape neschimbată, la pirotină se observă o schimbare de adsorbţie mult mai mare, iar o dată cu mărirea lungimii catenei de hidrocarbură a colectorului şi concentraţiei lui în tulbureală, scăderea adsorbţiei xantatului

se observă la o cantitate mai mare de spumant (fig. 11). În cazul măririi cantității de spumant în timpul flotației extracția de blendă crește de la 50 la 85%, de pirotină de la 12—20% la 80—96% (fig. 12).

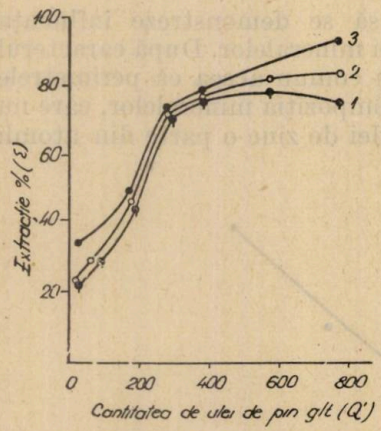


Fig. 10.— Influența cantității de ulei de pin asupra flotației pirotinei.

1. Flotație cu etilxantat 150 g/t; *2.* Flotație cu butilxantat 150 g/; *3.* Flotație cu butilxantat, 400 g/t.

Cercetările microradiografice au arătat, că mărirea cantității de spumant în unele cazuri, are influență nu numai asupra adsorbției, dar și asupra repartizării reactivului colector pe perimetrul și suprafața granulelor de mineral. Așa de exemplu, dacă la o cantitate de spumant (detergent sovietic—D. S.*)), egală cu 200 și 460 g/t, se întîlnesc numai granule rare de pirotină cu repartizare neuniformă de xantat; la o cantitate de D. S. egală cu 1 800 g/t, pe cea mai mare parte din granulele de pirotină colectorul este repartizat foarte neuniform (fig. 13 și 14).

Astfel, izotopii radioactivi au permis să se urmărească schimbările adsorbției și repartizării xantatului pe mineralele sulfuroase, în cazul folosirii unor cantități mărite de spumanți și să se observe că în acest caz reactivul efectuează concomitent funcția de spumant și cea de colector.

Folosirea izotopilor radioactivi a permis să se clarifice mecanismul acțiunii regulatorilor de flotație, în special a depresanților.

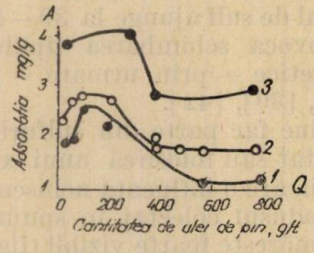


Fig. 11.— Influența cantității de ulei de pin asupra adsorbției xantatului etilic și butilic de către pirotină.

1. Cantitate de etilxantat 150 g/t; *2.* Cantitate de butilxantat 150 g/t; *3.* Cantitate de butilxantat 400 g/t.

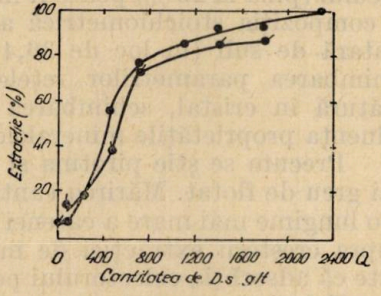


Fig. 12. — Influența cantității de D. S. asupra flotației pirotinei.

1. Flotație cu butilxantat (150 g/t) la pH-ul natural al tulburelii. *2.* Flotație cu butilxantat (150 g/t) în mediu sodic (3 kg/t).

Atît în lucrările Inst. Mehanobr, cît și a IGDAN s-a stabilit (la folosirea xantatului marcat) că cromații nu elimină xantatul de pe suprafața mineralelor sulfuroase [26], [27].

*) D. S. se obține prin sulfurarea fracției kerogen-gazoic; D. S. este compus mai ales din alchil-aril-sulfonați.

c. 1620

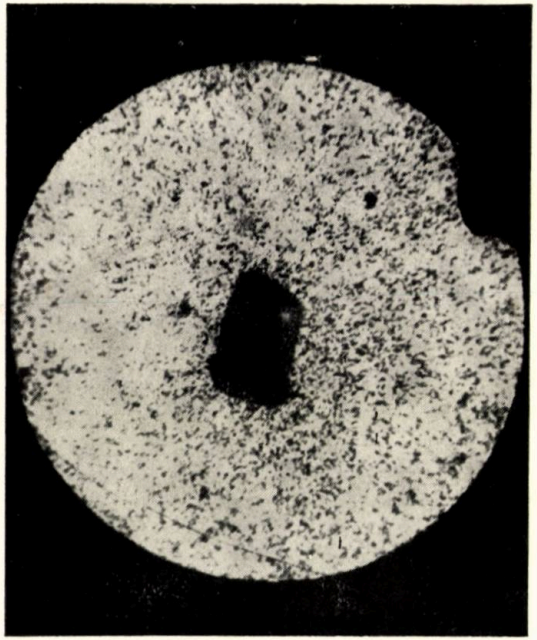


Fig. 13. — Microradiograma unei particule de pirotină colectată în spumă. Flotație cu 150 g/t butilxantat și 200 g/t D. S. Mărire 500×.

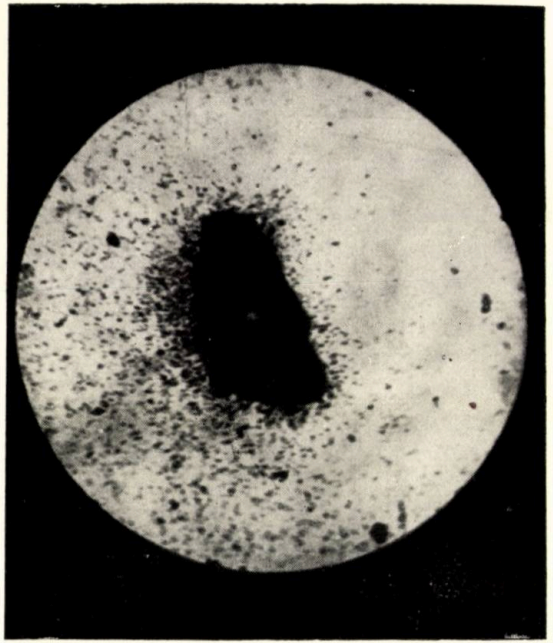
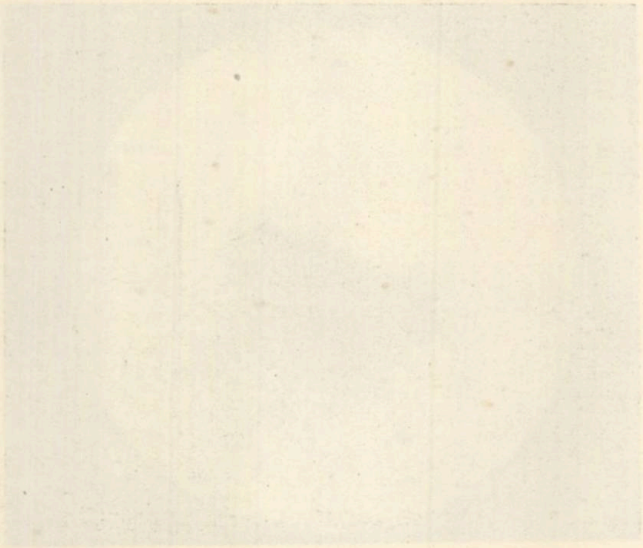


Fig. 14. — Microradiograma unei particule de pirotină colectată în spumă. Flotație cu 150 g/t butilxantat și 1 800 g/t D. S. Mărire 500×.



În cercetările IGDAN s-a folosit pentru prima dată crom-51 marcat, pentru studiul acţiunii de depresare a cromatului.

Acest fapt a dat posibilitatea să se urmărească direct adsorbţia cromatului pe pirită şi galenă, atît în funcţie de dozarea bicromatului de potasiu cît şi în funcţie de pH-ul soluţiei.

În domeniul soluţiilor acide, adsorbţia este subordonată ecuaţiei lui Freundlich, iar la trecerea în domeniul neutru şi alcalin adsorbţia rămîne aproape constantă (fig. 15 şi 16).

S-a stabilit în mod experimental dependenţa adsorbţiei şi extracţiei în produsul colectat în cantitatea de bicromat de potasiu. Pentru ambele minerale, adsorbţiei maxime a cromatului îi corespunde valoarea minimă a

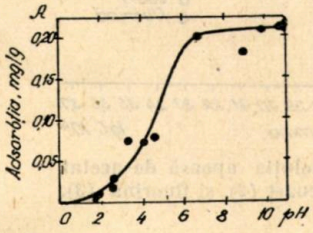


Fig. 15. — Adsorbţia cromatului de către galenă în funcţie de pH.

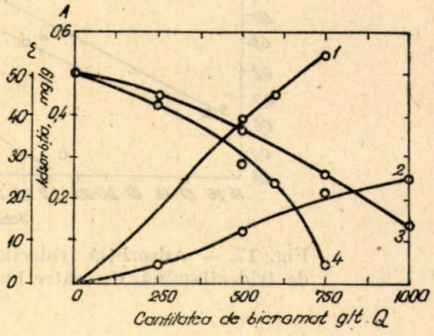


Fig. 16 .— Adsorbţia de cromat pentru fracţiunile colectate în spumă şi extracţia de galenă şi pirită în funcţie de cantitatea de bicromat.

1 şi *4*, adsorbţia, respectiv extracţia, pentru galenă; *2* şi *3*, adsorbţia, respectiv extracţia, pentru pirită.

extracţiei de flotaţie, adică starea de depresare a mineralelor şi invers, adsorbţiei minime a cromatului îi corespunde extracţia maximă a mineralelor în spumă.

Durabilitatea fixării cromatului pe sulfuri s-a cercetat prin experienţa de adsorbţie cu folosirea spălării mineralelor cu diferite volume de apă distilată. Cea mai mare scădere a adsorbţiei se produce la spălarea mineralelor cu primele porţii de apă (30%), spălarea următoare modifică foarte puţin mărimea adsorbţiei, ceea ce arată o fixare îndeajuns de durabilă a ionilor cu conţinut de crom pe sulfurile cercetate.

Dependenţa directă de adsorbţie a rezultatelor flotaţiei, permite să se tragă concluzia că depresarea galenei şi piritei de către cromaţi poate fi cauzată de formarea cromaţilor medii sau de bază pe suprafaţa mineralelor, care cu toată existenţa concomitentă a ionilor de xantat, împiedică fixarea particulei de mineral la bula de aer.

În literatura contemporană se descriu cîteva cazuri de folosire a colectorului cationic la cercetarea adsorbţiei, şi anume, a lauratului şi acetatului de dodecilamină la studiul sistemului cuarţ-amină şi feldspat-amină [28], [29], [30], [31].

În cercetările noastre se foloseşte pentru prima dată tridecilamină marcată pentru cercetarea interacţiunii colectorului cationic cu hubneritul şi wolframitul.

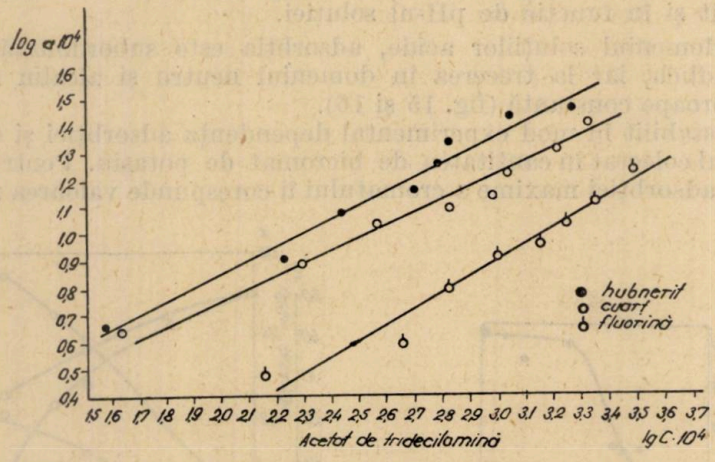


Fig. 17. — Adsorbţia tridecilaminei din soluţia apoasă de acetat de tridecilamină de către hubnerit (*1*), cuarţ (*2*) şi fluorină (*3*).

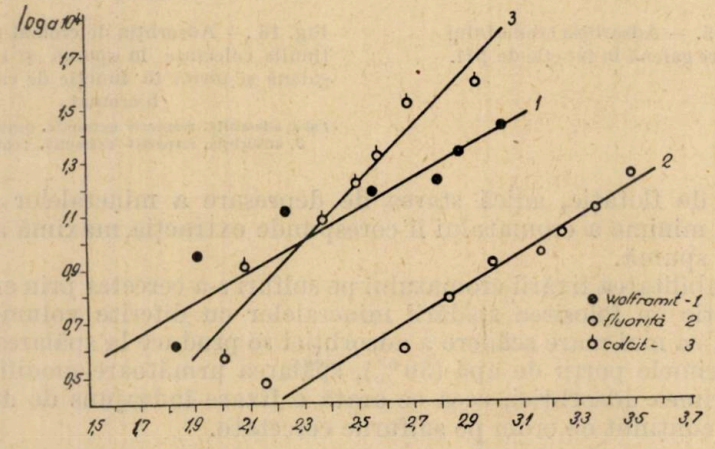


Fig. 18. — Adsorbţia tridecilaminei din soluţia de acetat de tridecilamină de către wolframit (*1*), fluorină (*2*) şi calcit (*3*).

Adsorbţia tridecilaminei de către minerale a fost determinată pe baza concentraţiei de echilibru a soluţiei. Numai adsorbţia tridecilaminei de către calcit se schimbă aproape proporţional cu concentraţia soluţiei, adsorbţia ei de către celelalte minerale se schimbă mult mai încet, în medie proporţional cu rădăcina pătrată din concentraţia de echilibru (fig. 17 şi 18).

Pentru urmărirea extracţiei mineralelor în spumă, la flotaţia lor cu tridecilamină, la diferite valori ale pH-ului, în funcţie de adsorbţia tridecilaminei de către acestea, s-au făcut experienţe de flotaţie cu hubnerit şi cuarţ la o variaţie a pH-ului între 1,5 şi 10. Adsorbţia specifică a tridecilaminei de către produsul colectat în spumă la flotaţia hubneritului practic nu se schimbă într-un mediu cu pH de la 1,5 pînă la 6,0. Extracţia hubneritului în spumă, în aceste limite de pH, de asemenea nu se schimbă (fig. 19). În punctul corespunzător pH = 6, adsorbţia specifică a tridecilaminei de către hubnerit începe să scadă treptat şi această scădere este însoţită de o scădere considerabilă a extracţiei. În domeniul alcalin (pH > 8) adsorbţia specifică a tridecilaminei de către hubnerit se măreşte considerabil, şi deoarece în acest domeniu de pH extracţia în produsul spumant este foarte mică, adsorbţia totală de către toată masa produsului din spumă este de asemenea mică. Acelaşi lucru se observă şi în cazul flotaţiei cuarţitului şi fluorinei. Această nepotrivire dintre adsorbţia aminei şi extracţia mineralelor în spumă în domeniul soluţiilor alcaline, este explicată de unii cercetători prin aceea că la alcalinitate mai mare, amina adsorbită se află mai mult sub formă moleculară şi nu ionică şi nu se fixează direct pe mineral, ci în apropierea lui în stratul dublu electric şi de aceea, cu toate că adsorbţia pe suprafaţă este suficientă, flotaţia poate să nu se producă.

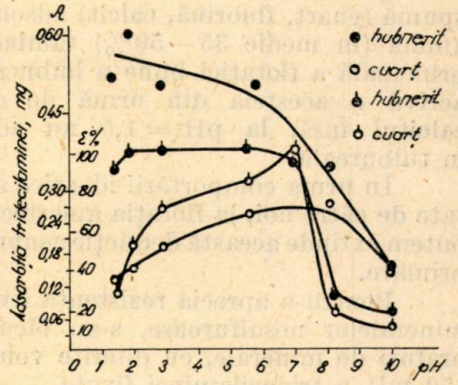


Fig. 19. — Adsorbţia tridecilaminei din soluţia de acetat de tridecilamină de către produsul colectat în spumă la flotaţia hubneritului şi cuarţului şi extracţia lor în funcţie de pH.

1 şi *3*, adsorbţia, respectiv extracţia, pentru hubnerit; *2* şi *4*, adsorbţia, respectiv extracţia, pentru cuarţ.

În soluţiile acide însă, predomină forma ionică de fixare a aminei, adică chemosorbţia şi atunci poate să se producă flotaţia la strate de adsorbţie mult mai mici. În domeniul mediilor acide, pentru hubnerit, cele mai mari valori de adsorbţie a tridecilaminei corespund extracţiei maxime de flotaţie.

Cuarţul are cea mai mică extracţie în domeniul pH = 1,5—2,0; adsorbţia tridecilaminei în aceste puncte este de asemenea minimă. Extracţia maximă a cuarţului se produce în domeniul pH = 5,7—7,2 şi aceasta corespunde cu valoarea maximă de adsorbţie. Fluorina se extrage în spumă cu tridecilamină la o valoare a pH-ului destul de mică (5,7—7,2) şi în aceste puncte există cea mai mare adsorbţie.

Experienţele de flotaţie efectuate cu amestecuri de minerale, hubnerit-cuarţ, hubnerit-fluorină, hubnerit-calcit, cu folosirea în calitate de colector a tridecilaminei marcate (100 g/t), la pH = 1,5, ca şi în cazul altor amine alifatice, au arătat posibilitatea unei totale şi eficace separări selective a mineralelor în două produse: produs colectat în spumă (cu hubnerit)

și rămas în tulbureală (cuarț, fluorină, calcit). Cea mai bună separare a mineralelor se face la flotația hubnerit-fluorinei și hubnerit-cuarțului și mai puțin completă la flotarea hubnerit-calcitului, deoarece în cazul acesta calcitul trece adesea în spumă.

Cercetările au arătat că tridecilamina, în principal, se adsoarbe de către produsul care trece în spumă (41—67%). Produsele necolectate în spumă (cuarț, fluorină, calcit) adsorb numai 1—4%, iar restul de tridecilamină (în medie 35—50%) rămîne în faza lichidă a tulburelii. Cauza principală a flotației bune a hubneritului cu tridecilamină este adsorbția activă a acesteia din urmă de către hubnerit. Cuarțul, fluorina și calcitul însă, la pH = 1,5 nu adsorb practic tridecilamină și rămîn în tulbureală.

În urma comportării identice a unei serii de produse primare, cercetate de către noi, la flotația amestecurilor de hubnerit cu cuarț și fluorină, putem extinde această deducție asupra tuturor colectorilor de tipul aminelor primare.

Pentru a aprecia rezistența fixării colectorilor cationici pe suprafața mineralelor nesulfuroase, s-au făcut experiențe de spălare de pe niște prafuri de minerale, cu diferite volume de apă distilată (de la 1 pînă la 150 ml), a tridecilaminei fixate.

Cercetările efectuate arată că fixarea colectorilor cationici pe suprafața hubneritului și wolframitului este relativ durabilă, iar pe suprafața cuarțului, calcitului și într-o oarecare măsură, a fluorinei este mai puțin durabilă (fig. 20).

Pentru studiul caracterului repartizării tridecilaminei pe suprafața hubneritului, după metoda elaborată la IGDAN [6], au fost obținute microautoradiograme ale urmelor de particule de hubnerit care au trecut în spuma flotației. Microradiogramele arată că tridecilamina, ca și mulți alți colectori de tip anionic, se repartizează neuniform pe suprafața particulelor de hubnerit (fig. 21).

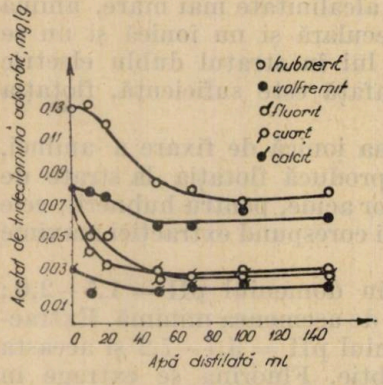


Fig. 20.—Cinetica spălării cu apă distilată a acetatului de tridecilamină de pe suprafața hubneritului, wolframitului, fluorinei și calcitului.

În prezent izotopii radioactivi încep să fie folosiți pentru controlul diferitelor procese, în special de preparare. De exemplu, pentru controlul densității tulburelii. Autorul referatului împreună cu M. A. Goldin a propus o metodă pentru controlul densității tulburelii cu folosirea izotopului radioactiv al cesiului, bazată pe variația intensității adsorbției radiației în funcție de densitate.

Cu scopul înlăturării influenței neuniformității curentului de tulbureală la scurgerea clasorului, autorii propun construirea unui jghiab special, care să fie instalat direct pe pragul scurgerii clasorului. Dispozitivul a fost îndelung încercat la combinatul de preparare Iujnii din Krivoi Rog și a dat rezultate frumoase.

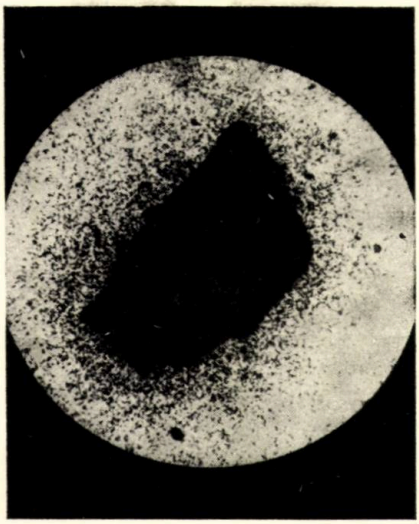


Fig. 21. — Microautoradiograma unei particule de hubnerit colectată în spumă la flotația cu 16.6 mg/l tridecilamină și pH = 1,8.

Pentru conducerea procesului tehnologic, metodele rapide de analiză a minereurilor și produselor de preparare au o însemnătate deosebită. Aceste metode pot fi realizate cu ajutorul radiației radioactive. Pe baza radioactivității induse excitate de neutroni se poate determina conținutul diferitelor elemente din minereuri și roci.

Posibilități interesante pentru analiza cantitativă a produselor de preparare ne dă folosirea reacției nucleare (α ,n) în care la iradierea substanței cu particule α se emit neutroni.

O serie de elemente ale sistemului periodic au secțiuni eficace de reacție nucleară destul de mari (α, n), ceea ce dă posibilitatea determinării lor cantitative în produsele de preparare și în minereuri. Ca sursă de radiație α folosim izotopul poloniului P_0^{210}, așternut pe suprafața unei foițe de platină prin metoda sublimării în vid.

Pentru controlul minereurilor și produselor de preparare a fluorinei s-a folosit reacția nucleară $Fl_9^{19} + He_2^4 \rightarrow Na_{11}^{12} + 12_0^1$ care are o emisiune de 12 neutroni la 10^6 particule.

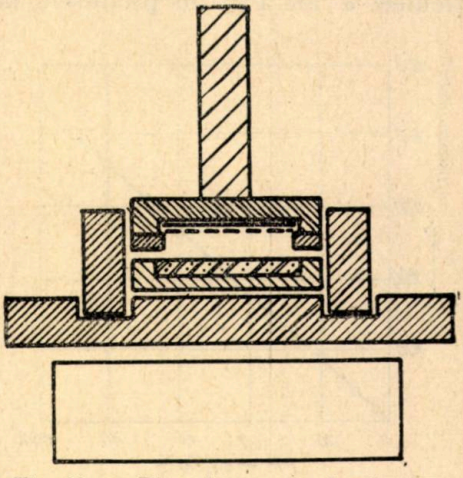


Fig. 22. — Dispozitiv pentru bombardarea minereurilor cu particule α.

Pentru efectuarea experiențelor de determinare a conținutului de fluor și de alte cîteva elemente în produsele preparării, cu ajutorul reacției nucleare (α, n) s-a folosit o instalație specială.

Foița de platină cu poloniul întins pe ea, se fixează într-un suport de ebonit cu ajutorul unui inel de presiune. Caseta cu produsele de preparare se pune pe o măsuță fixată pe contorul de neutroni (fig. 22).

Identitatea condițiilor de iradiere se menține cu ajutorul unei degajări inelare în măsuță și în inelul de centrare.

Pentru determinarea conținutului elementului cercetat, în casetă se pune produsul de preparare, care urmează să fie cercetat (cu granulația corespunzătoare pentru flotație).

Suprafața prafului se netezește la nivelul pereților casetei. Caseta se așază pe masă și se fixează cu inelele de centrare. Pe casetă se pune sursa de particule α care eliberează neutroni din produsul analizat. Numărarea neutronilor se face cu ajutorul instalației C4-3 pentru numărat neutroni.

Determinarea conținutului elementelor cercetate se face cu ajutorul unor grafice gradate, întocmite pe bază de amestecuri etalon cu un conținut cunoscut de aceste elemente (fig. 23).

Granulația produselor de flotație nu are o influență vizibilă asupra numărului neutronilor eliberați, deoarece toate particulele α emise de sursă în direcția probei, se adsorb de către aceasta. Produsul controlat,

avînd un conținut constant de adaos, graficul gradat rămîne rectiliniu, însă se deplasează paralel față de el însuși cu o mărime direct proporțională cu cantitatea de adaos din produsul controlat.

În felul acesta se poate determina cantitatea de element controlat, pentru o cantitate constantă de adaos a altor elemente, posedînd un randament mai mare de reacție nucleară.

Parcursul particulelor în substanță este foarte mic și pentru particulele α ale P_0^{210} în produsele de preparare este de aproximativ 20μ. De aceea grosimea stratului de preparat supus controlului, dacă e mai mare de 20 μ, nu are influență asupra numărului de neutroni eliberați.

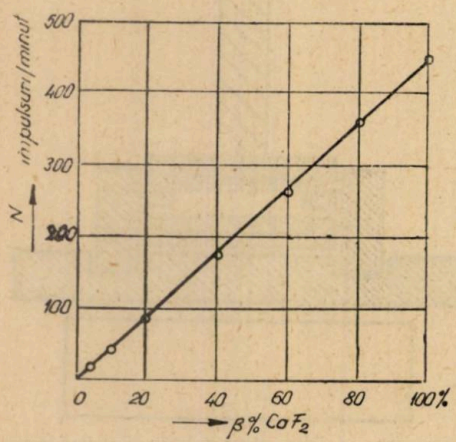


Fig. 23. — Grafic pentru determinarea conținutului de fluor folosind reacția (α, n).

Neutronii care se nasc în urma reacției nucleare folosite, sînt în general neutroni rapizi și de aceea practic nu se absorb în stratul produsului controlat.

Din această cauză materialul și grosimea fundului casetei nu au nici o înrîurire asupra numărului neutronilor.

Distanța de la sursa α pînă la produsul controlat are o influență reală asupra numărului de neutroni emanați.

În cazul schimbării distanței la 250 μ, numărul de neutroni se schimbă cu 5—7%, de aceea este necesar să se respecte identitatea geometriei iradierii la o distanță cît mai mică a sursei α de la suprafața produsului controlat.

Eroarea care se produce la determinarea cu această metodă, a conținutului de fluor și a altor elemente din produsele preparării, se compune din eroarea determinată de repartizarea statică în timp a impulsurilor și eroarea determinată de schimbarea geometriei sistemului și de luarea probei medii pentru analiză.

Într-un timp de 15 minute această eroare este de 1,5—2,0‰ față de concentrația supusă la determinare.

Avantajul acestei metode de control este simplitatea ei și securitatea lucrului în comparație cu o metodă mai veche [32], [33], care este bazată pe reacția fotonucleară cu folosirea unei radiații γ dure de mare activitate.

Folosirea unei probe mici din produsul controlat (sub 1 g) și lipsa necesității cîntăririi probei, constituie de asemenea unul din avantajele acestei metode.

Noi propunem și metoda rapidă de analiză a probelor pulverulente, pentru controlul proceselor de preparare a minereurilor cu conținut de aluminiu, cu folosirea radioactivității artificiale induse de particulele emanate de P_0^{210}.

Al^{27} la iradierea cu particule α în urma reacţiei (α, n) dă un izotop radioactiv de fosfor P^{30}. La dezintegrarea lui P^{30} ($T/2 = 2{,}5$ min) se nasc pozitroni cu o energie maximă, mai mare de 3,6 MeV.

Pentru crearea unei activităţi induse, produsele cu conţinut de aluminiu au fost supuse la iradiere cu particule α timp de 10 min. În acest timp cantitatea de P^{30} (produsul de iradiere a aluminiului) a crescut pînă la 0,94 din valoarea maximă.

Distanţa minimă de 0,5 mm dintre sursa de radiaţie α şi produsul controlat contribuie la scăderea pierderilor de energie a particulelor α în aer.

După activare cu radiaţie α produsele supuse controlului se mută sub un contor frontal.

Intervalul de timp de la sfîrşitul activării pînă la începutul numărării trebuie să fie minim şi constant. Radioactivitatea indusă se înregistrează de către instalaţia B-2.

Pentru determinarea conţinutului de aluminiu în produsele supuse controlului se construiesc grafice gradate ale amestecurilor etalon cu un conţinut cunoscut de aluminiu (fig. 24).

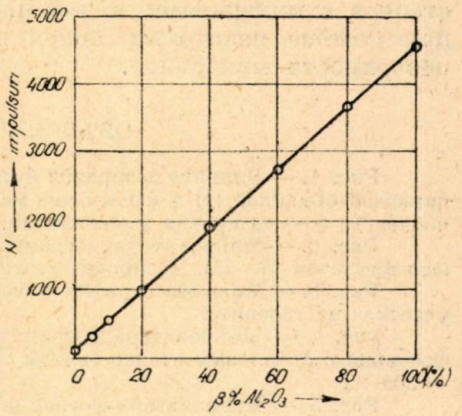


Fig. 24. — Grafic pentru determinarea conţinutului de aluminiu folosind radioactivitatea indusă.

Metoda aceasta dă posibilitatea de determinare a oxidului de aluminiu în limitele 1—100%.

Celelalte elemente radioactive, care se formează în urma reacţiilor nucleare cu particulele α de poloniu 210 au o perioadă mai mare sau mai mică de semidezintegrare şi la analiza aluminiului nu dau o activitate vizibilă.

Metoda aceasta permite ca la folosirea unor cantităţi mici de produs (max. 1g) să se determine rapid şi cu precizie acceptabilă pentru controlul tehnic, aluminiul din minereurile bogate, produsele de preparare şi aliajele.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ И ЯДЕРНЫХ РАДИАЦИЙ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ

РЕЗЮМЕ

Классические методы исследования недостаточны для объяснения влияния целого ряда факторов на протекание процесса флотации.

Более глубокое изучение вопроса стало возможным только после широкого внедрения исследовательских методов, использующих радиоактивные изотопы.

В научно-исследовательских институтах СССР были проведены многочисленные и итересные работы с применением радиоактивных изотопов (радиометрия, наведенная активность, микрорадиография и т.д.).

В этой работе представлены главные результаты исследований процесса флотации с использованием методов радиоактивных изотопов, проведенных автором.

Особенно большое внимание автор уделял распределению флотореагентов на поверхности частиц минералов, взаимодействию реагентов с минералами и влиянию различных факторов (pH-пульпы, присутствие некоторых ионов и т.п.) на адсорбцию реагентов на поверхности минералов.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Влияние дозировки бутилового ксантогената на поглощение реагента цинковой обманкой (1) и извлечение минерала (2). *A* — адсорбция, мг/г, ε — извлечение, %, *Q* — дозировка ксантогената, мг/г.

Рис. 2. — Микроавторадиограмма частицы галенита, обработанной этиловым ксантогенатом (*S*—35). Дозировка реагента 100 г/т. 300 ×.

Рис. 3. — Микрофотографии распределения донорных (*a*) и акцепторных (*b*) участков на галените.

Рис. 4. — Микроавторадиограмма частицы галенита из пенного продукта флотации с бутиловым ксантогенатом (*S*—35) — 100 г/т и сосновым маслом — 64 г/т — 500 ×.

Рис. 5. — Микроавторадиограмма частицы галенита из непенного продукта флотации с бутиловым ксантогенатом (*S*—35) — 100 г/т и сосновым маслом — 64 г/т. 500 ×.

Рис. 6. — Влияние кислорода на флотацию халькопирита (из смеси с кварцем) в среде аргона при введении различных количеств меченого этилового ксантогената калия. ε — извлечение халькопирита (%), *A* — адсорбция ксантогената (%); *Q* — содержание кислорода, мг/л; 1,2 и 3 — извлечение в концентратах; 1′,2′ и 3′ — адсорбция ксантогената: 1 и 1′ — расход реагента 10 г/т, 2 и 2′ — расход реагента — 100 г/т, 3 и 3 — расход реагента — 1000 г/т, соснового масла по 50 г/т.

Рис. 7. — Микроавторадиограмма частицы галенита, извлеченной из пенного продукта при флотации в обескислороженной среде (O_2—0,16 мг/л). 500 ×.

Рис. 8. — Микроавторадиограмма частицы галенита, извлеченной из пенного продукта при флотации, насыщенной кислородом пульпы (O_2—37 мг/л). 500 ×.

Рис. 9. — Поглощение этилового ксантогената искусственно приготовленным ZnS. *A* — поглощение реагента, мг/г, *Q* — дозировка реагента, мг/г.

Рис. 10. — Влияние дозировки соснового масла на флотацию пирротина. *1* — этиловый ксантогенат — 150 г/т, *2* — бутиловый ксантогенат — 150 г/т, *3* — бутиловый ксантогенат — 150 г/т, *3* — бутиловый ксантогенат — 400 г/т. ε — извлечение (%); *Q′* — дозировка соснового масла (г/т).

Рис. 11. — Влияние дозировки соснового масла на адсорбцию ксантогената пирротином. *1* — этиловый ксантогенат — 150 г/т, *2* — бутиловый ксантогенат — 150 г/т, *3* — бутиловый ксантогенат — 400 г/т, *A* — адсорбция, мг/т, *Q′* — дозировка соснового масла, г/т.

Рис. 12. — Влияние дозировки ДС на флотацию пирротина. 1 — флотация с бутиловым ксантогенатом (150 г/т) при естественном pH пульпы; *2* — флотация с бутиловым ксантогенатом (150 г/т) в содовой среде (3 кг/т), ε — извлечение, (%); *Q* — дозировка ДС, (г/т).

Рис. 13. — Микрорадиограмма частицы пирротина из пенного продукта. Флотация проводилась с бутиловым ксантогенатом (150 г/т) и ДС — 200 г/т, — 500 ×.

Рис. 14. — Микрорадиограмма частицы пирротина из пенного продукта. Флотация проводилась с бутиловым ксантогенатом (150 г/т) и ДС — 1800 г/т — 500 ×.

Рис. 15. — Адсорбция хромата галенитом в зависимости от значений pH. *A* — адсорбция, мг/т.

Рис. 16. — Зависимость адсорбции, хромата и извлечения ценных фракций галенита (1,4) и пирита (2,3) от дозировок бихромата калия. *A* — адсорбция, мг/т, *Q* — дозировка бихромата калия, (г/т), ε — извлечение, (%).

Рис. 17. — Адсорбция тридециламина из водного раствора ацетата тридециламина гюбнеритом (1), кварцем (2) и флюоритом (3).

Рис. 18. — Адсорбция тридециламина из водного раствора ацетата тридециламина вольфрамитом (1), флюоритом (*2*) и кальцитом (*3*).

Рис. 19. — Поглощение тридециламина из раствора ацетата тридециламина пенными продуктами при флотации гюбнерита (*1*) и кварца (*2*) и извлечение их (*3*, *4*) в зависимости от pH. — поглощение, мг/т.

Рис. 20. — Кинетика отмывки ацетата тридециламина дистиллированной водой с поверхности гюбнерита (*1*), вольфрамита (*2*), флюорита (*3*), кварца (*4*) и кальцита (*5*).

Рис. 21. — Микроавторадиограмма частицы гюбнерита пенного продукта, полученной при флотации с применением тридециламина. Концентрация реагента 16,6 мг/л, pH — 1,8.

Рис. 22. — Устройство для бомбардировки руд α—частицами.

Рис. 23. — Градуировочный график для определения фтора с использованием реакции (α, *n*)

Рис. 24. — Градуировочный график для определения алюминия с использованием наведенной радиоактивности.

UTILISATION DES ISOTOPES RADIOACTIFS ET DES RADIATIONS NUCLÉAIRES À L'ÉTUDE DU PROCESSUS DE FLOTTATION

RÉSUMÉ

Les méthodes classiques de recherche sont insuffisantes pour préciser l'influence d'une série entière de facteurs sur le développement du processus de flottation.

Une étude plus approfondie a été possible seulement au moment où les isotopes radioactifs ont été utilisés comme instrument de recherches.

Dans les instituts de recherches de l'U.R.S.S. on a effectué de nombreuses et intéressantes études à l'aide des isotopes radioactifs (radiométrie, activité induite, microautoradiographie, etc.).

Dans le texte de l'article sont présentés les principaux résultats des études effectuées par l'auteur sur la flottation, en utilisant la méthode des isotopes radioactifs.

L'auteur a été surtout préoccupé par la répartition des réactifs sur la surface des particules de substances minérales, l'interaction des réactifs avec les minéraux, et par l'influence des divers facteurs (pH de la pulpe, présence de certains ions, etc.) sur l'adsorption des réactifs à la surface des minéraux.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Influence de la quantité de buthyle xanthate sur l'adsorption du réactif par la blende n° 2 (courbe *1*) et l'extraction de minéral (courbe *2*).

Fig. 2. — Microautodiagramme d'une particule de galène traitée à l'éthyle xanthate avec S^{35}. Quantité de réactif 100 g/t. 300 ×.

Fig. 3. — Microphotographie de répartition des secteurs donneurs (*a*) et receveurs (*b*) sur galène.

Fig. 4. — Microautodiagramme d'une particule de galène recueillie dans l'écume de flottation avec 100 g/t de buthyle xanthate, avec S^{35} et 64 g/t de «pine-oil». 500 ×.

Fig. 5. — Microautodiagramme d'une particule de galène restée dans la pulpe de flottation avec 100 g/t de buthyle xanthate, avec S^{35} et 64 g/t de «pine-oil». 500 ×.

Fig. 6. — Influence de l'oxygène sur la flottation de la chalcopyrite (d'un mélange de quartz) en milieu d'argon, pour différentes quantités d'éthyle xanthate de potassium marqué. *1*, *2* et *3* — extraction en concentré ; *1'*, *2'* et *3'* — adsorption de xanthate ; consommation en réactifs : pour *1* et *1'*, 10 g/t ; pour *2* et *2'*, 100 g/t ; pour *3* et *3'*, 1 000 g/t ; «pine-oil» 50 g/t pour chaque cas.

Fig. 7. — Microautodiagramme d'une particule de galène recueillie dans l'écume de flottation, avec pulpe pauvre en oxygène (O_2 : 0,16 mg/l). 500 ×.

Fig 8. — Microautodiagramme d'une particule de galène recueillie dans l'écume de flottation, avec pulpe saturée en oxygène (O_2 : 37 mg/l). 500 ×.

Fig. 9. — Adsorption de l'éthyle xanthate par ZnS préparé artificiellement.

Fig. 10. — Influence de la quantité de «pine-oil» sur la flottation de la pyrite magnétique. *1*. Flottation avec éthyle xanthate 150 g/t. *2*. Flottation avec buthyle xanthate 150 g/t. *3*. Flottation avec buthyle xanthate 400 g/t.

Fig. 11. — Influence de la quantité de « pine-oil » sur l'adsorption du xanthate éthylique et buthylique par la pyrite magnétique. *1*. Quantité d'éthyle xanthate 150 g/t. *2*. Quantité de buthyle xanthate 150 g/t. *3*. Quantité de buthyle xanthate 400 g/t.

Fig. 12. — Influence de la quantité de D. S. sur la flottation de la pyrite magnétique. *1*. Flottation avec buthyle xanthate (150 g/t) pour le pH naturel de la pulpe de flottation. *2*. Flottation avec buthyle xanthate (150 g/t) en milieu sodique (3 kg/t).

Fig. 13. — Microautodiagramme d'une particule de pyrite magnétique recueillie dans l'écume.

Flottation à 150 g/t buthyle xanthate et 200 g/t D. S. 500 ×.

Fig. 14. — Microautodiagramme d'une particule de pyrite magnétique recueillie dans l'écume. Flottation à 150 g/t buthyle xanthate et 1 800 g/t D. S. 500 ×.

Fig. 15. — Adsorption du chromate par la galène en fonction du pH.

Fig. 16. — Adsorption du chromate pour les fractions recueillies dans l'écume et l'extraction de galène et pyrite en fonction de la quantité de bichromate. *1* et *4*. Adsorption, respectivement extraction, pour la galène ; *2* et *3*. Adsorption, respectivement extraction, pour la pyrite.

Fig. 17. — Adsorption de la tridécilamine de la solution aqueuse d'acétate de tridécilamine par la hubnérite (*1*), le quartz (*2*) et la fluorine (*3*).

Fig. 18. — Adsorption de la tridécilamine de la solution d'acétate de tridécilamine par la wolframite (*1*), la fluorine (*2*) et la calcite (*3*).

Fig. 19. — Adsorption de la tridécilamine de la solution d'acétate de tridécilamine par le produit recueilli dans l'écume pendant la flottation de la hubnérite et du quartz et leur extraction en fonction du pH. *1* et *3*. Adsorption, respectivement extraction, pour la hubnérite. *2* et *4*. Adsorption, respectivement extraction, pour le quartz.

Fig. 20. — Cinétique du lavage à eau distillée de l'acétate de tridécilamine de la surface des minerais : hubnérite, wolframite, fluorine et calcite.

Fig. 21. — Microautodiagramme d'une particule de hubnérite recueillie dans l'écume de flottation à 16,6 mg/l de tridécilamine et pH = 1,8.

Fig. 22. — Dispositif pour le bombardement des minerais avec des particules α.

Fig. 23. — Graphique pour déterminer le contenu en fluor, à l'aide de la réaction (α, n).

Fig. 24. — Graphique pour déterminer le contenu en aluminium en utilisant la radioactivité induite.

BIBLIOGRAFIE

1. A. S. Bhatnagar, A. S. Ghosh, *Using Autoradiography for Quantitative Study U in ore.* 48 p. Nucleonics, 4 (1954).
2. H. Comberg, *A new high Resolution System of Autoradiography.* Nucleonics, 9, 4 (1951).
3. С. И. Полькин, С. Ф. Кузькин, В. М. Голов, *Применение радиографического метода исследования при изучении механизма взаимодействия флотационных реагентов с поверхностью минералов.* Цветные металлы, *1* (1955).
4. И. Н. Плаксин, Р. Ш. Шафеев, С. П. Зайцева, *Применение авторадиографического метода исследования к изучению распределения флотационных реагентов на поверхности частиц минералов.* Доклады Академии наук СССР, **5**, *108*, 905 (1956).
5. И. Н. Плаксин, Л. П. Старчик, В. И. Тюрникова, *Методика авторадиографии при исследовании распределения флотационных реагентов на поверхности частиц сульфидных минералов.* Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук, (**3**), 187 (1967).
6. И. Н. Плаксин, С. П. З айцева, Р. Ш. Шафеев, *Применение авторадиографии для изучения распределения реагентов между частицами минералов во флотационной пульпе.* Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук (*4*), 164 (1957).
7. И. Н. Плаксин, С. П. Зайцева, Л. П. Старчик, В. И. Тюрникова, О. В. Третьяков, Р. Ш. Шафеев, *Применение микрорадиографии к изучению взаимодействия реагентов с минералами во флотации,* Заводская лаборатория (**3**), 313 (1957).
8. I. N. Plaksin, S. P. Zaitseva, G. A. Myasnikova, L. P. Starchik, V. I. Turnikova, G. N. Khazhinskaya, R. S. Shateev, *Microradiographic Study of the Action of Flotation Reagents.* Transactions of the Inst. of Min and Met., Part I (1957—1958).
9. И. Н. Плаксин, Р. Ш. Шафеев, *О микрорадиографическом изучении распределения реагентов по поверхности частиц минерала.* Цветные металлы, *7* (1958).
10. И. Н. Плаксин, С. П. Зайцева, Р. Ш. Шафеев, *Количественная микроавторадиография слоев ксантогенатов на поверхности галенита.* ДАН СССР, **119**, *3*, (1958).
11. И. Н. Плаксин, В. И. Тюрникова, *О неравномерности распределения реагента при флотации сульфидов.* ДАН СССР, **120**, *1*, 1958.
12. И. Н. Плаксин, Л. А. Барский, Л. П. Старчик, *Применение количестзенной микрорадиографии к изучению распределения этилового ксантогената и извести по поверхности пирита.* Изв. АН СССР, ОТН, *II* (1958).
13. И. Н. Плаксин, В. И. Тюрникова, О. В. Третьяков, *Распределение ксантогенатов на поверхности сульфидных минералов в зависимости от длины углеводородного радикала.* Изв. АН СССР, ОТН, *7* (1958).
14. И. Н. Плаксин, В. И. Тюрникова, Е. М. Чаплыгина, *Влияние кислорода на закрепление и распределение тридецилата на поверхности флюорита при флотации.* Изв. АН СССР, ОТН, *1* (1959).
15. И. Н. Плаксин, Г. Н. Хажинская, В. И. Тюрникова, *Исследование некоторых вопросов взаимодействия сульфидных минералов с флотационными реагентами.* Изв. АН СССР, ОТН, (**8**) 123 (1954).
16. С. В. Бессонов, И. Н. Плаксин, *Влияние кислорода на флотируемость галенита и халькопирита.* Изв. АН СССР, ОТН, (*1*) 114 (1954).
17. И. Н. Плаксин, *Результаты и перспективы исследования взамиодействия реагентов с минералами во флотации* Изв. АН СССР, ОТН, (*1*) 109 (1955).
18. В. В. Бакакин, И. Н. Плаксин, Е. М. Чаплыгина, *Влияние газов на флотацию флюорита и барита* Изв. АН СССР, ОТН, (**9**) (1957).
19. П. А. Ребиндер, *Физико-химия флотационных процессов.* Москва, 1933, ГНТИ.
20. А. Н. Фрумкин, Б. Н. Кабанов, З. А. Иофа, *Кинетика электродных процессов.* Москва, 1952, Изд. Московск. Университета.

21. И. Н. Плаксин, Г. Н. Хажинская, *Действие повышенных дозировок пенообразователя на флотацию пирротина и сфалерита.* Доклады Академии наук СССР, (5), *114*, 1084 (1957).
22. — *О коллекторном действии некоторых пенообразователей при флотации цинковой обманки.* Изв. АН СССР, ОТН, (9), 121, (1956).
23. — *Флотация пирротина.* Изв. АН СССР, ОТН, (2), 91 (1957).
24. I. Leya, I. N., Schulman, *Flotation Theory Molecular Interactions Between Frothers and collectors of solid-Liguid-Air Interfaces.* Trans. of the Amer. Inst. of Min. and Met. Eng. N. I., **199**, 221 (195).
25. И. Н. Плаксин, Г. А. Мясникова, *Исследование поглощения сульфгидрильных собирателей в присутствии некоторых депрессирующих реагентов.* В. сб. научн. трудов ИГД АН СССР, *2* (1955).
26. — *Применение радиоактивного изотопа Cr-51 для изучения депрессии галенита и пирита при селективной флотации.* Доклады Академии наук СССР, (5), *117*, 824 (1957).
27. O. S. Bogdanow, *Theoretische Untersuchungen des Flotationsprozesses*, Freiberger Forschungshefte A-59 Aufbereitung, Berlin, 1957.
28. A. M. Gaudin, F. M. Bloecher, *Concering the Adsorption of Dodecylamine on Quartz*, Trans. A.I.M.M.E., **187**, p. 499 (1950).
29. P. L. de Bruyn, *Flotation Quartz by Cationic Collectors*, Trans. A.I.M.E., **202**, 291 (1955).
30. A. M. Gaudin, W. Fürstenau, *Quartz flotation with cationic collectors*, Trans. A.I.M.E. **202**, 958 (1955).
31. M. H. Buckenham, I. Rogers, *Flotations of Quartz and Felsper by Dodecylamina*, Bulletin of the Inst. of Min. and. Met., October 575 (1954).
32. Д. И. Лейпунская, З. Э. Гауэр, Г. Н. Флеров, *Нейтронный активационный анализ образцов горных пород и рудных концентратов.* Атомная энергия, *3*, 315 (1959).
33. Б. С. Айдаркин, Г. В. Горшков, А. Г. Грамаков, В. С. Жадин, А. Г. Колчина, *К методике определения бериллия в рудах по фотонейтронам.* Труды РИАН, **5**, *2* (1957).
34. A. M. Gaudin, I. N. Pannell, *Analytical chemistry Determination of Berillium by photodisintegration*, **23**, *9*, 1261 (1951).
35. * * * *Экспериментальная ядерная физика II*, под ред. Э. Сергре. Москва, 1955, Изд. Иностр. литерат.
36. E. Odeblad, *Activation Analysis with a polonium* — 210 α — *source*, Acta Radiologica, *42*, 391 (1954).
37. И. Н. Плаксин, Г. Н. Хажинская, *К вопросу о взаимодействии реагентов с цинковой обманкой.* ДАН СССР, **97**, *6* (1954).
38. А. Риз, *Химия кристаллов с дефектами.* Изд. Иностранная литература, Москва, 1956.
39. G. Kullerud, *Norsk. Geologisk*, Tidsskrift, Norveg., *32*, 61 (1953).
40. И. Н. Плаксин, Дун-Най-Лянь, В. И. Тюрникова, *Влияние кислорода на взаимодействие сульфидных минералов с ксантогенатом в присутствии сернистого натрия.* Изв. АН СССР, ОТН., *12* (1957).
41. A. M. Gaudin, *Flotation.* New York (1932).
42. Д. И. Коган, *Исследование влияния железа на параметры решетки сфалерита некоторых месторождений Советского Союза.* Изв. Вузов МВО СССР, Цветная Металлургия *3* (1958).
43. В. А. Глембоцкий, *О хемосорбционной активности минерала в связи с его флотационными свойствами.* Изв. АН СССР, ОТН *II*, (1949).

CERCETĂRI PENTRU ÎMBUNĂTĂŢIREA PROPRIETĂŢILOR SUSPENSIILOR GRELE FOLOSITE ÎN PREPARAREA MINEREURILOR, PRIN ADAOSURI DE SUBSTANŢE SUPERFICIAL ACTIVE

DE

I. HUBER PANU şi C. PANDELESCU

Dintre proprietăţile fizice care caracterizează o suspensie grea, cele mai importante sînt densitatea, viscozitatea aparentă şi stabilitatea, care în principal sînt determinate de concentraţia volumetrică a substanţei solide de îngreunare din suspensie, de densitatea substanţei solide şi de compoziţia granulometrică a acesteia. Între aceşti factori şi principalele proprietăţi ale suspensiei există o strînsă legătură, ei fiind în final aceia care determină comportarea în exploatare a unei suspensii grele. Astfel, dacă se procedează la ridicarea densităţii unei suspensii, prin mărirea cantităţii de substanţă solidă de îngreunare, viscozitatea aparentă a suspensiei va creşte, acest fapt avînd însă ca urmare o creştere a stabilităţii ei. O altă cale de a obţine o suspensie cu densitate ridicată o constituie folosirea unei substanţe solide de îngreunare de densitate mare. În acest caz viscozitatea aparentă a suspensiei va rămîne scăzută, deoarece concentraţia volumetrică de substanţă solidă în suspensie este mică. Datorită acestui ultim fapt suspensia va fi instabilă, ceea ce determină luarea de anumite măsuri pentru stabilizarea ei, care pot avea însă un efect dezavantajos în mersul separării. De asemenea, o reducere a mărimii grăunţilor de substanţă solidă în suspensie va îmbunătăţi numai stabilitatea acesteia. Creşterea viscozităţii aparente a suspensiei care se constată în acest caz — o urmare firească a granulometriei fine a materialului de îngreunare — duce la necesitatea micşorării concentraţiei volumetrice de substanţă solidă a suspensiei, ceea ce înseamnă deci micşorarea densităţii suspensiei.

Se vede deci că un avantaj dintr-o direcţie este cumpănit cu un dezavantaj din altă direcţie. În general, este necesar ca între densitatea, viscozitatea aparentă şi stabilitatea unei suspensii să fie făcut un compromis, care în majoritatea cazurilor nu rămîne fără urmări dezavantajoase

asupra procesului de separare, avînd de suferit din această cauză în special separarea grăunţilor fini şi productivitatea separatorului.

Cercetările efectuate pînă în prezent au stabilit că o suspensie grea poate fi utilizată ca mediu de separare numai în condiţiile unei concentraţii volumetrice de substanţă solidă de îngreunare, care numai în cazuri extreme poate merge pînă la 35%. Astfel, aşa cum arată curba variaţiei viscozităţii aparente a unei suspensii în funcţie de concentraţia volumetrică de substanţă solidă de îngreunare (fig. 1), viscozitatea aparentă a suspensiei creşte lent — aproximativ linear — cu creşterea concentraţiei volumetrice de substanţă solidă în suspensie, pînă la un conţinut de circa 30%. Pentru conţinuturi de substanţă solidă cuprinse între 30 şi 40%, în volume, se produce o creştere rapidă a viscozităţii, iar la 42 — 45%, fluiditatea suspensiei devine practic nulă. Pe această bază s-a putut stabili că prin folosirea unei substanţe solide de îngreunare de densitate δ_s, se pot obţine suspensii cu proprietăţi fizice corespunzătoare, cu densitatea de maximum $\delta_s/2$; rezultă deci, că pentru realizarea unor suspensii cu densităţi $> 2{,}6$ g/cm^3, care să poată fi folosite la prepararea minereurilor, sînt necesare materiale de îngreunare cu densităţi de peste 5,5—6 g/cm^3, care în general sînt destul de scumpe.

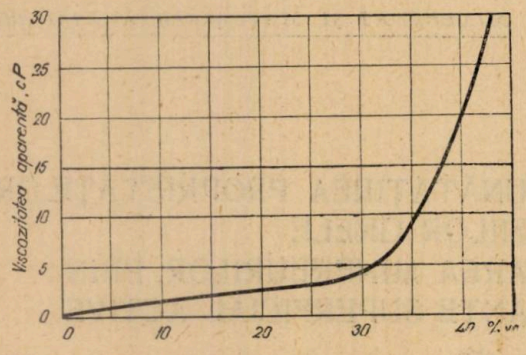


Fig. 1. — Variaţia viscozităţii aparente a unei suspensii grele, în funcţie de concentraţia volumetrică a materialului de îngreunare din suspensie.

Ţinînd seama de faptul că din punct de vedere fizic, în cazul suspensiilor grele este vorba de un sistem de două faze, ale cărui proprietăţi depind în mare măsură de fenomenele superficiale care se produc la interfaţa dintre faze, apare interesant de studiat influenţa pe care pot să o aibă adaosurile de anumite substanţe superficial active asupra principalelor proprietăţi ale unei suspensii grele. Unele încercări executate în această direcţie au indicat posibilitatea obţinerii de rezultate favorabile [1].

Pe această linie am efectuat o serie de cercetări în cadrul cărora au fost folosite ca materiale de îngreunare barita şi pirita, prin aceasta urmărindu-se totodată şi stabilirea posibilităţilor de realizare, cu asemenea materiale de îngreunare mai uşoare şi mai ieftine, a unor suspensii cu proprietăţi corespunzătoare pentru a putea fi utilizate la separarea minereurilor.

ÎNCERCĂRI EXPERIMENTALE

În vederea determinării substanţelor superficial active cele mai potrivite pentru scopurile ce le urmărim, am executat o serie de experimentări-prealabile în cadrul cărora au fost folosite mai multe asemenea

substanțe cu acțiune fie anionică, fie cationică. Astfel, din prima categorie au fost folosite cîteva substanțe din grupa alchil-sulfaților și anume mai mulți alcooli alifatici sulfatați, avînd formula generală $ROSO_3Na$, între care gardinolul ($C_{16}-C_{18}$) și texaponul ($C_{12}-C_{14}$). Din cea de-a doua categorie s-au utilizat cîteva substanțe din grupa aminelor și sărurilor de amine, și anume substanțe de tipul RCH_2NH_2 și RNH_3 OOC CH_3.

Aceste substanțe s-au dovedit potrivite pentru scopurile ce le urmărim, reținînd pentru încercările următoare, dintre substanțele anionactive gardinolul, iar dintre cele cationactive sarea de amină de tipul RNH_3 OOC CH_3 cu 13 atomi de C.

În continuare, s-a executat o serie de experimentări sistematice cu suspensii de barită și de pirită, în cadrul cărora s-a urmărit stabilirea cantității de substanță superficial activă ce trebuie adăugată în suspensie, în vederea realizării unei acțiuni optime de îmbunătățire a proprietăților acesteia. În acest sens, la experimentările executate, s-au luat ca variabile pe de o parte concentrația volumetrică de substanță solidă de îngreunare, pe de altă parte finețea materialelor de îngreunare utilizate. La prima serie de experimentări materialele de îngreunare utilizate, barita ($\delta_s = 4{,}2$ g/cm³) și pirita ($\delta_s = 5$ g/cm³) au prezentat o finețe constantă de $100\% < 60$ μ.

A doua serie de experimentări a fost executată în condițiile menținerii constante, la 40%, a concentrației volumetrice de material de îngreunare din suspensie.

Măsurarea viscozității aparente a suspensiei s-a făcut cu un viscozimetru cu capilar vertical.

Rezultatele acestor experimentări, prezentate în diagramele din figurile 2—9, ne-au permis să tragem următoarele concluzii:

Atît suspensia de barită cît și cea de pirită, prezintă, după adausul unei cantități reduse (1—2 g/l) de substanță anionactivă o slabă urcare a viscozității aparente.

La o mărire a adausului de substanță anionactivă se constată o puternică scădere a viscozității aparente, astfel încît chiar suspensia cu peste 50% concentrație volumetrică material de îngreunare, care în mod obișnuit se prezintă asemănător cu o pastă, devine foarte fluidă (fig. 2 și 3).

La adaos de substanță cationactivă se constată că numai la suspensia de barită se produce o micșorare vizibilă a viscozității aparente, care de asemenea la cantități reduse de adaus prezintă mai întîi o urcare (fig. 2 și 3).

Atît urcarea cît și scăderea viscozității aparente a suspensiei, care se produce la cantități mai mari de adaus de substanță superficial activă, s-a constatat că au un caracter mai pronunțat la folosirea substanței cationactive (fig. 2).

În cazul suspensiei de pirită, la o mărire a cantității de adaos de substanță cationactivă, s-a observat o oarecare diminuare a creșterii inițiale a viscozității aparente, fără însă să fie atinsă vreun moment valoarea viscozității suspensiei netratate (fig. 3).

Figurile 4 și 5, în cadrul cărora sînt prezentate comparativ valorile viscozității aparente atît ale suspensiilor tratate cu substanțe superficial

active cît şi ale celor netratate, pun în evidenţă faptul că prin tratarea suspensiilor cu substanţe superficiale active creşterea rapidă a curbei viscozităţii se deplasează în direcţia conţinuturilor de material de îngreunare, respectiv a densităţilor mai ridicate ale suspensiilor.

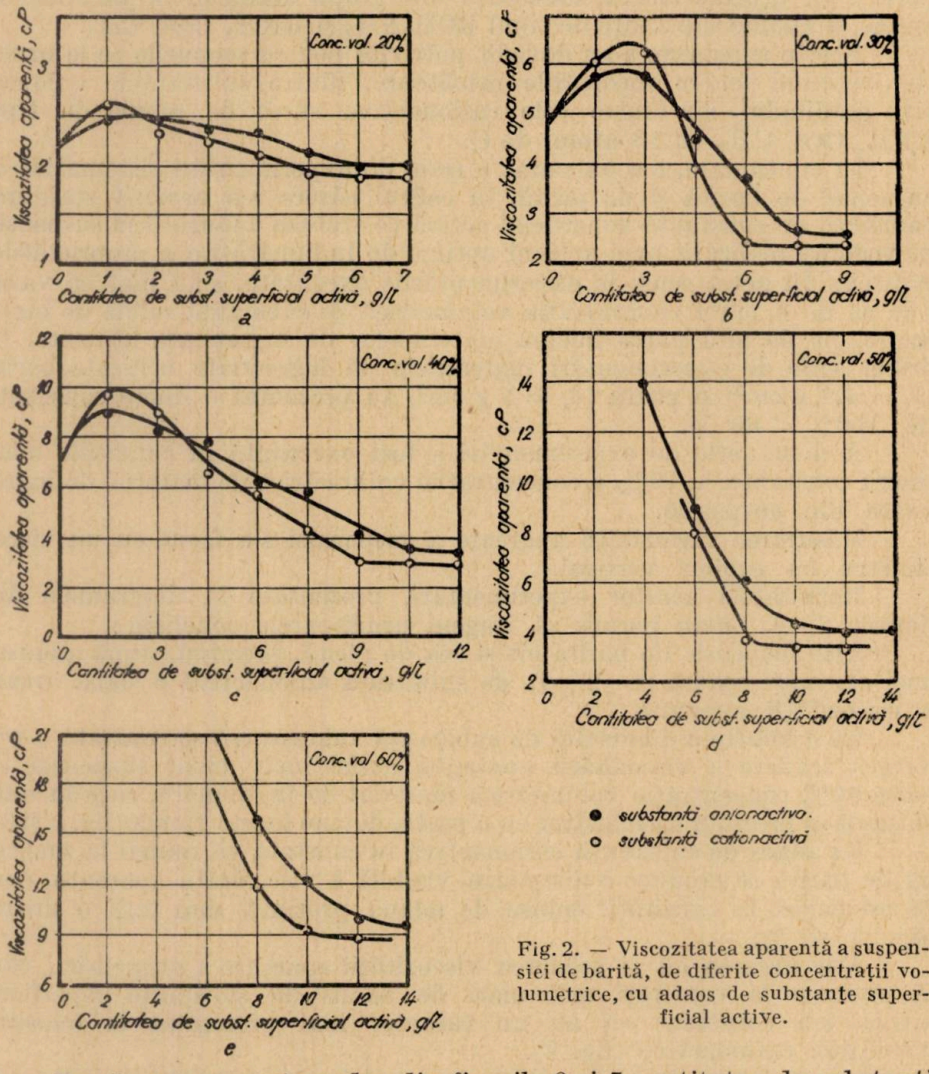


Fig. 2. — Viscozitatea aparentă a suspensiei de barită, de diferite concentraţii volumetrice, cu adaos de substanţe superficial active.

După cum se poate vedea din figurile 6 şi 7 cantitatea de substanţă superficial activă necesară creşte aproximativ linear cu concentraţia volumetrică de substanţă solidă de îngreunare din suspensie.

Influenţa pe care o exercită mărimea grăunţilor substanţei solide de îngreunare din suspensie asupra viscozităţii aparente a suspensiei, se poate vedea în figurile 8 şi 9. Astfel, la suspensiile netratate, viscozitatea aparentă

crește cu creșterea fineței granulelor materialului de îngreunare. Suspensiile tratate cu substanțe superficial active corespunzătoare, din contră, prezintă o viscozitate aparentă cu atît mai mică cu cît este mai mică mărimea granulelor materialului de îngreunare. Aceasta datorită faptului

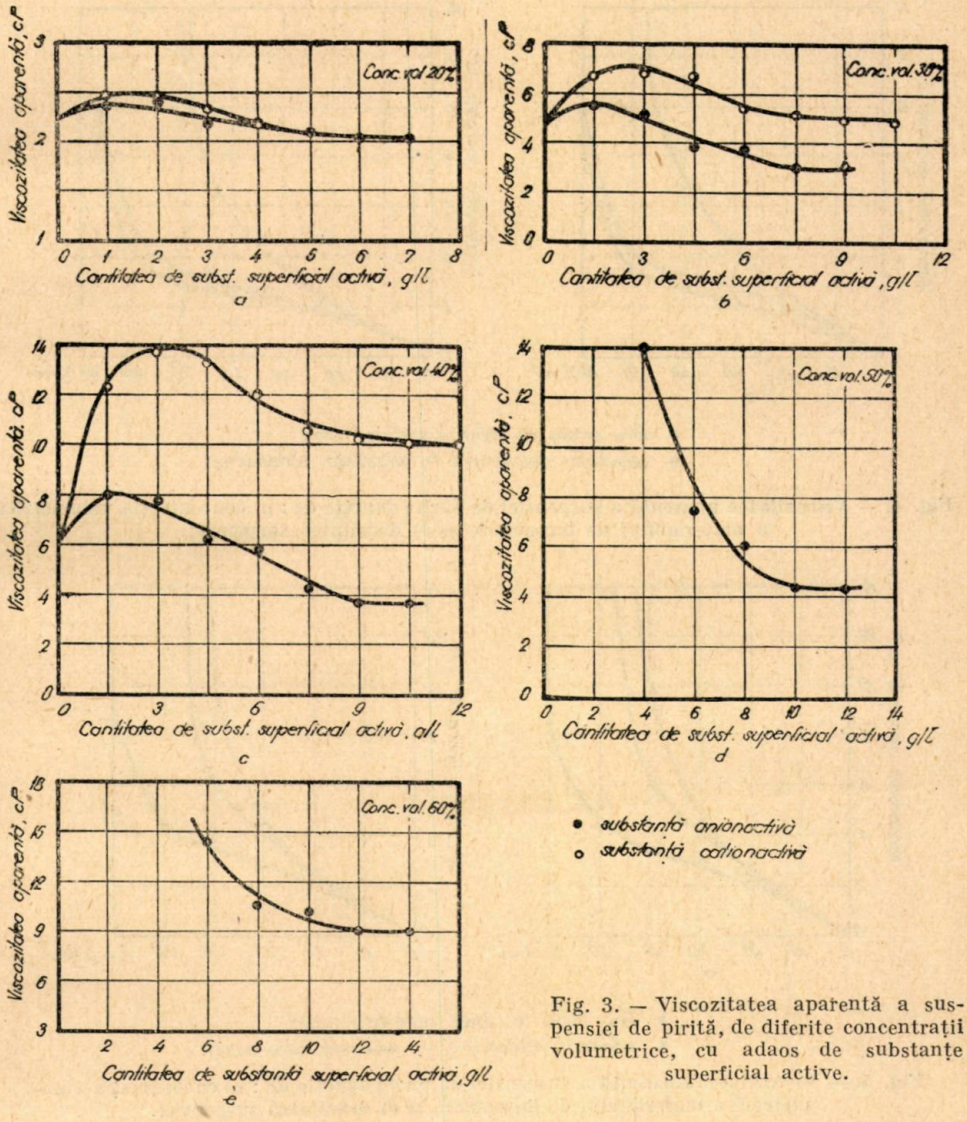


Fig. 3. — Viscozitatea aparentă a suspensiei de pirită, de diferite concentrații volumetrice, cu adaos de substanțe superficial active.

că influența substanței superficial active crește cu creșterea suprafeței specifice a fazei disperse. În ceea ce privește cantitatea de substanță superficial activă necesară, din figurile 8 și 9 se observă că ea crește cu

creşterea fineţei granulelor materialului de îngreunare, respectiv cu creşterea suprafeţei specifice a acestora.

Privitor la stabilitatea suspensiei, observaţiile efectuate asupra vitezei de depunere, au arătat că suspensiile tratate cu substanţe super-

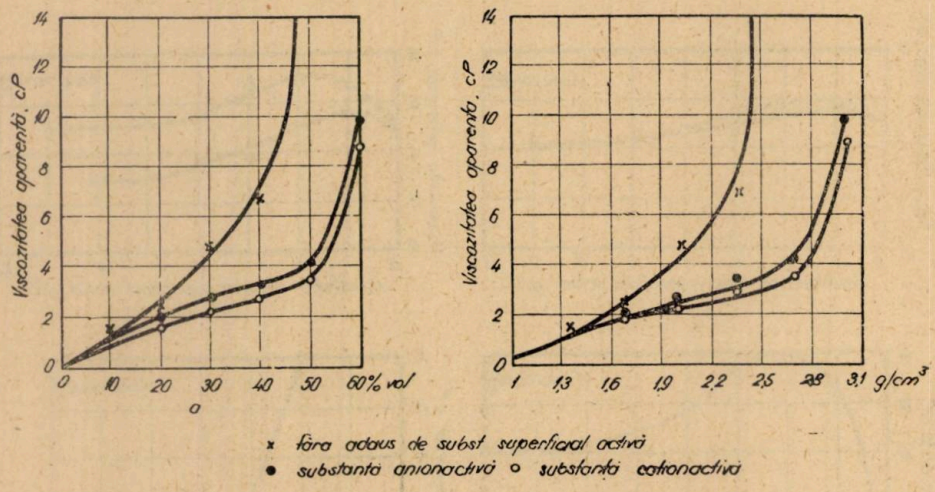


Fig. 4. — Viscozitatea aparentă a suspensiei de barită funcţie de : *a*) concentraţia volumetrică a materialului de îngreunare şi *b*) densitatea suspensiei.

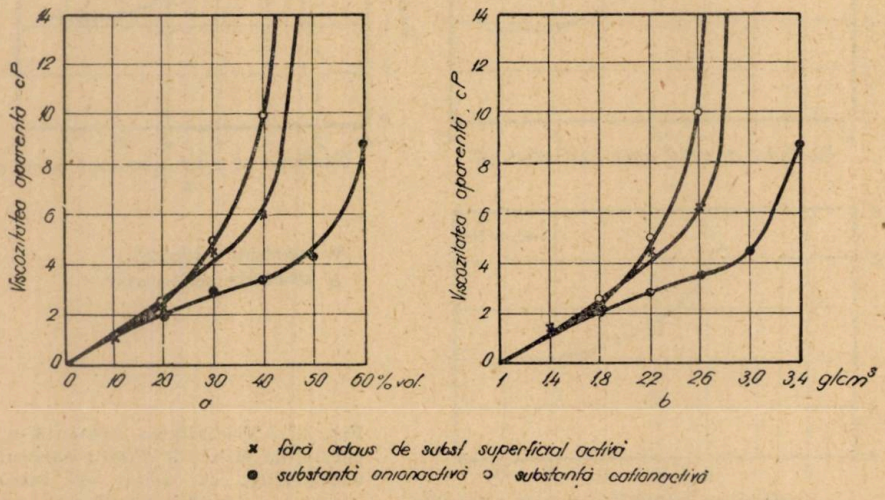


Fig. 5. — Viscozitatea aparentă a suspensiei de pirită funcţie de : *a*) concentraţia volumetrică a materialului de îngreunare şi *b*) densitatea suspensiei.

ficial active sînt mult mai stabile decît cele netratate. Această creştere a stabilităţii este o urmare directă a acţiunii stabilizante pe care o au substanţele superficial active.

Menționăm totodată faptul că după o puternică diluare cu apă a suspensiei tratate, s-a constatat că substanțele superficial active au o acțiune de floculare asupra particulelor materialului de îngreunare, contribuind în

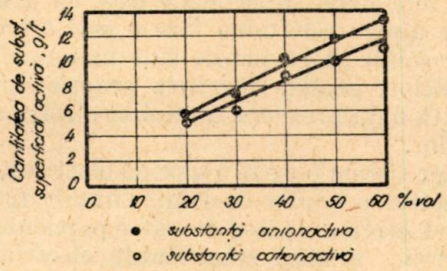


Fig. 6. — Cantitatea de substanță superficial activă necesară, funcție de concentrația volumetrică de material de îngreunare, pentru suspensia de barită.

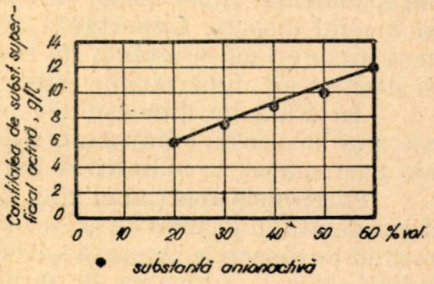


Fig. 7. — Cantitatea de substanță superficial activă necesară, funcție de concentrația volumetrică de material de îngreunare, pentru suspensia de pirită.

acest fel la rapida îngroșare a suspensiei, în cadrul operațiilor de recuperare a ei.

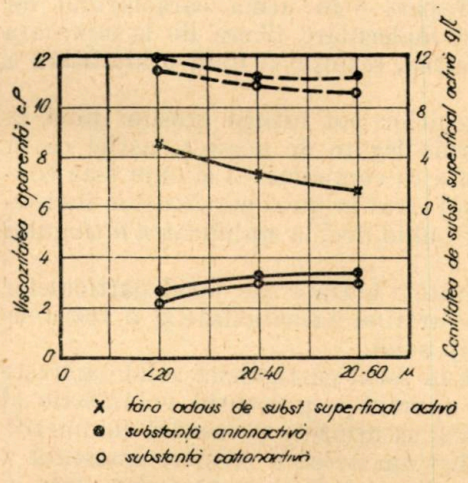


Fig. 8. — Viscozitatea aparentă a suspensiei de barită, funcție de mărimea grăunților materialului de îngreunare (cu și fără adaos de substanță superficial activă).

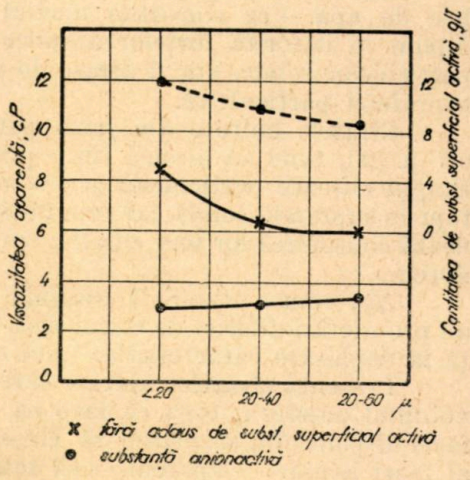


Fig. 9. — Viscozitatea aparentă a suspensiei de pirită, funcție de mărimea grăunților materialului de îngreunare (cu și fără adaos de substanță superficial activă).

CONSIDERAȚII TEORETICE

Din punct de vedere fizic suspensia grea este un sistem format din două faze : faza dispersă, constituită din particule solide fin măcinate și faza lichidă, sau mediul de dispersie, care în general este apa. Proprietățile

unui asemenea sistem depind în mare măsură de legăturile reciproce şi forţele ce apar la suprafaţa de separaţie dintre cele două faze. Cu alte cuvinte pentru diferitele proprietăţi ale unei suspensii, un rol deosebit îl au fenomenele superficiale, care se produc la interfaţa dintre faza dispersă şi mediul dispers. Importanţa acestor fenomene superficiale este cu atît mai mare cu cît suprafaţa de separaţie dintre cele două faze e mai mare şi deci cu cît dimensiunile particulelor solide în suspensie sînt mai mici.

În afară de dimensiunile particulelor, pentru diferitele proprietăţi, ale unei suspensii, o importanţă deosebită o au prezenţa sarcinilor electrice ale particulelor şi hidratarea particulelor.

Particulele aparţinînd unui asemenea sistem posedă o sarcină electrică, determinată în general de adsorbţia selectivă a ionilor de semn anumit din mediul de dispersie. Această adsorbţie selectivă a ionilor de către particula solidă duce la formarea în jurul acesteia a unui strat dublu electric, datorit atracţiei electrostatice dintre ionii adsorbiţi şi ionii cu sarcină contrară, rămaşi în mediul de dispersie. Existenţa acestor sarcini electrice ale particulelor are o influenţă deosebită asupra proprietăţilor suspensiei şi în special asupra stabilităţii ei. Prezenţa sarcinilor de acelaşi semn pe particule împiedică unirea lor în agregate mai mari, făcînd deci suspensia mai stabilă.

O deosebită importanţă pentru proprietăţile unei suspensii grele o are hidratarea suprafeţei particulelor în suspensie. Astfel, parte din moleculele de apă — ce constitue mediul dispers — în urma caracterului lor dipolic şi datorită forţelor atomice şi moleculare libere de la suprafaţa particulelor solide, vor fi atrase de acestea, rezultatul fiind o hidratare a suprafeţei particulelor.

Stratele hidrate din jurul particulelor pot atinge grosimi pînă la 0,1 μ [2], fiind în acelaşi timp puternic legate de acestea, astfel că în timpul mişcării particulelor aceste strate se comportă ca şi cum s-ar contopi cu suprafaţa solidă, iar prin învelişul creat în jurul particulelor îngreunează contopirea lor una cu alta, contribuind deci la stabilizarea întregului sistem.

Aşa cum a stabilit Dereaghin stratele hidrate din jurul particulelor au proprietăţi diferite de restul apei, ele arătînd o elasticitate şi o rezistenţă la deplasare caracteristice unui corp solid.

Prezenţa stratelor hidrate stabile în jurul particulelor solide măreşte volumul acestora, ceea ce face ca — aparent — procentul volumetric al fazei disperse din suspensie să crească şi ca urmare, procentul volumetric al fazei lichide — aparent — să scadă. Cum această creştere aparentă a masei solide este proporţională cu suprafaţa totală a particulelor, care la rîndul ei creşte cu scăderea dimensiunilor particulelor, se poate explica, prin aceasta, faptul că suspensiile constituite dintr-un material de îngreunare fin măcinat, prezintă o viscozitate aparentă mai ridicată decît acelea, de aceeaşi densitate, constituite din particule de acelaşi material, dar mai grobe.

De asemenea, faptul că pentru conţinuturi de substanţă solidă cuprinse între 30 şi 40% în volume, se produce o creştere rapidă a viscozităţii, iar la 42—45% fluiditatea devine practic nulă, este în mare parte un rezultat al acţiunii învelişurilor hidrate ale particulelor solide.

Aceste învelișuri hidrate au față de apa nelegată, deci față de faza lichidă propriu-zisă, o tensiune superficială, care mai ales în cazul particulelor fine, joacă un rol foarte important.

Datorită învelișurilor hidrate și a tensiunii superficiale mai sus menționate, în special la o finețe mai înaintată a particulelor substanței de îngreunare, deja la o concentrație volumetrică a particulelor solide ce nu depășește cu mult 30%, acestea tind să ia înfățișarea unui pachet cu aranjare compactă. În această situație, particulele, datorită așezării lor strînse, nu se vor mai putea mișca independent una față de alta și vor acționa asemănător cu o masă compactă (pastă) [3].

Adăugarea la suspensiile grele a unei cantități suficiente de anumită substanță superficial activă are ca urmare modificarea unora din proprietățile importante ale acestor suspensii.

După cum este cunoscut substanțele superficial active prezintă o structură moleculară asimetrică ce constă din două părți cu proprietăți fundamental diferite: una nepolară, hidrofobă și alta polară, hidrofilă. Datorită tocmai acestei structuri asimetrice a moleculelor lor, substanțele superficial active au proprietatea de a se acumula la interfețele fazelor care constituie un anumit sistem, formînd pelicule de adsorbție a căror stare mai mult sau mai puțin condensată determină acțiunea specifică a substanței superficial active. Formarea stratului de adsorbție se face pe seama moleculelor dizolvate în solvent (obișnuit apa). Aceste molecule, ca urmare a existenței părții lor cu afinitate foarte redusă pentru solvent, caută să iasă din soluție, migrînd la interfață unde se orientează preferențial. Pentru fiecare strat superficial corespunde o concentrație (sau densitate superficială) limită. Peste această concentrație, în soluție încep să se formeze miceli coloidali, datorită faptului că părțile nesolvatate se asociază, pentru a avea o suprafață de contact cît mai mică cu faza față de care nu prezintă afinitate. Rezultă deci că densitatea superficială maximă este atinsă la apariția primilor miceli, adică în momentul în care încetează dizolvarea sub formă molecular dispersă; totodată începînd din acest moment, formarea stratului de adsorbție se face practic instantaneu.

Trebuie observat că la concentrații reduse de substanță superficial activă, aceasta este adsorbită într-un strat monomolecular mai mult sau mai puțin complet. În acest caz grupele nepolare ale moleculelor substanței superficial active fiind îndreptate spre faza lichidă (fig. 10 *a*) conferă particulelor solide un caracter hidrofob, cum se întîmplă în cazul flotației. Dacă însă concentrația de substanță superficial activă este mai ridicată, corespunzătoare formării micelilor, se adsoarbe un al doilea strat de molecule care se fixează peste primul (fig. 10 *b*). În acest caz grupele polare ale celui de-al doilea strat de molecule fiind îndreptate către faza lichidă, particulele capătă însușiri hidrofile [4].

În prezența substanței superficial active, pe suprafața particulelor de material de îngreunare nu se vor mai fixa dipolii de apă, ca în cazul absenței substanței, ci în locul lor se vor fixa ionii de substanță superficial activă. Prin această fixare, o mare parte de apă, legată mai înainte sub formă de „înveliș hidrat" va fi liberată, mărindu-se astfel volumul activ

al fazei lichide şi micşorîndu-se în acelaşi timp, în mod corespunzător, volumul fazei disperse. Prin această acţiune, produsă de substanţa superficial activă, viscozitatea aparentă a suspensiei se micşorează.

În cazul cînd substanţa superficial activă este adsorbită într-un strat dublu, datorită grupelor hidrofile îndreptate înspre faza apoasă, tensiunea superficială între cele două faze va fi în mod sensibil micşorată.

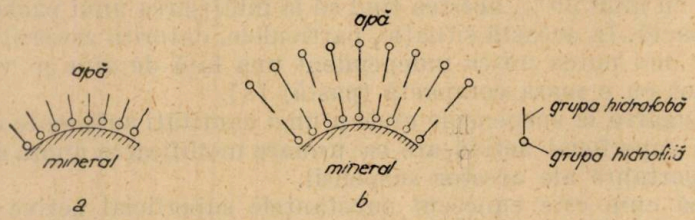


Fig. 10. — Adsorbţia substanţei superficial active la suprafaţa unei particule minerale : *a*) strat monomolecular hidrofob şi *b*) dublu strat hidrofil.

Această micşorare a tensiunii superficiale, adică a energiei superficiale libere, reduce mult tendinţa de floculare a particulelor materialului de îngreunare, ceea ce explică nu numai mărirea stabilităţii suspensiilor produsă prin adausul de substanţe superficial active, constatată pe cale experimentală, dar şi micşorarea viscozităţii aparente a suspensiilor, ce se produce datorită aceluiaşi adaos.

Constatarea experimentală ce am făcut-o, că adaosul de substanţă superficial activă produce concomitent cu micşorarea viscozităţii şi o mărire a stabilităţii, îşi găseşte explicaţia şi în mărirea potenţialului electrocinetic ce se produce la suprafaţa particulelor, ca urmare a adsorbţiei ionilor de substanţă superficial activă.

CONCLUZII

În concluzie, se poate afirma că tratarea suspensiilor grele cu cantităţi corespunzătoare din anumite substanţe superficial active, creează în final :

— posibilitatea unei sensibile scăderi a viscozităţii aparente a suspensiei, în condiţiile menţinerii constante a densităţii suspensiei şi a granulometriei substanţei solide de îngreunare ;

— posibilitatea obţinerii de suspensii de calitate, cu densităţi superioare celor obţinute în mod obişnuit, folosind acelaşi material de îngreunare ;

— posibilitatea realizării, prin folosirea de materiale de îngreunare mai uşoare şi mai ieftine, a unor suspensii cu densităţi ridicate.

Adausul de substanţe superficial active, făcut în mod corespunzător poate duce deci la o îmbunătăţire substanţială a rezultatelor separării în suspensie, prin micşorarea viscozităţii şi mărirea stabilităţii acesteia. În plus, îmbunătăţirea principalelor proprietăţi fizice ale suspensiilor grele face posibilă coborîrea limitei inferioare granulometrice de aplicare a metodei de concentrare cu suspensii grele.

Considerăm că extinderea cercetărilor efectuate cu suspensii de barită și de pirită și asupra altor suspensii obținute prin folosirea, ca material de îngreunare, de diferite minerale nemetalifere sau sulfuri metalifere, va duce de asemenea la obținerea de rezultate favorabile.

Primită la redacție la data de 1 martie 1960.

ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ТЯЖЕЛЫХ СУСПЕНЗИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ РУД ДОБАВЛЕНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

РЕЗЮМЕ

Принимая во внимание, что тяжелые суспензии, используемые для обработки руд, имеют большую поверхность раздела между фазами, из которых они состоят, и что явления, происходящие на этих поверхностях раздела влияют на свойства суспензий, представляло особый интерес изучение влияния добавок некоторых поверхностно-активных веществ на основные свойства тяжелых суспензий.

При проведении исследовательских работ в качестве утяжелителей были использованы барит и пирит. В то же время преследовалась возможность использования подобных утяжелителей, но более легких и дешевых, для получения суспензий, обладающих свойствами, необходимыми для их использования при обогащении руд.

Используя поверхностно-активные вещества, как анионного действия (алифатические сульфурированные алкооли), так и катионного действия (алифатические амины), в соответствующих концентрациях, стало возможным уменьшить кажущиеся вязкости, а также увеличить стабильность изучаемых тяжелых суспензий.

Этим создается возможность улучшения процесса концентрации в тяжелых суспензиях и, в то же время, понижения нижнего предела гранулометрического состава, при котором можно использовать этот метод.

При обсуждении опытных данных была принята во внимание молекулярная структура поверхностно-активных веществ, а также то влияние, которое эти вещества могут иметь на гидратные слои, образованные вокруг твердых частиц, на поверхностные натяжения на границе раздела фаз, а также на электрические заряды частиц.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменение кажущейся вязкости тяжелой суспензии в зависимости от объемной концентрации утяжелителя суспензии.

Рис. 2. — Кажущаяся вязкость суспензии барита различных объемных концентраций с добавкой поверхностно-активных веществ.

Рис. 3. — Кажущаяся вязкость суспензии пирита различных объемных концентраций с добавкой поверхностно-активных веществ.

Рис. 4. — Кажущаяся вязкость суспензии барита в зависимости от: *a*) объемной концентрации утяжелителя, *b*) плотности суспензии.

Рис. 5. — Кажущаяся вязкость суспензии пирита в зависимости от: *a*) объемной концентрации утяжелителя и *b*) плотности суспензии.

Рис. 6. — Необходимое для суспензии барита количество поверхностно-активного вещества в зависимости от объемной концентрации утяжелителя.

Рис. 7. — Необходимое для суспензии пирита количество поверхностно-активного вещества в зависимости от объемной концентрации утяжелителя.

Рис. 8. — Кажущаяся вязкость суспензии барита в зависимости от величины зерен утяжелителя (с добавкой и без добавки поверхностно-активного вещества).

Рис. 9. — Кажущаяся вязкость суспензии пирита в зависимости от величины зерен утяжелителя (с добавкой и без добавки поверхностно-активного вещества).

Рис. 10. — Адсорбция поверхностно-активного вещества на поверхности минеральной частицы: *a*) гидрофобный мономолекулярный слой, *b*) двойной гидрофильный слой.

RECHERCHES POUR L'AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS DES SUSPENSIONS LOURDES UTILISÉES À LA PRÉPARATION DES MINERAIS, PAR ADDITIONS DE SUBSTANCES SUPERFICIELLEMENT ACTIVES

RÉSUMÉ

Les suspensions lourdes utilisées à la préparation des substances minérales présentent une grande surface de séparation entre leurs phases constituantes et les phénomènes ayant lieu sur cette surface de séparation ont des répercussions sur les propriétés des suspensions.

En raison de ces constatations il a paru intéressant d'étudier l'influence que peuvent avoir les additions de certaines substances superficiellement actives sur les principales propriétés des suspensions lourdes.

Au cours des recherches effectuées on a employé, comme matériaux lourds, la baryte et la pyrite, pour établir, en même temps, les possibilités de réalisation — avec ces matériaux moins lourds et moins coûteux — des suspensions à propriétés adéquates pour être utilisées à la concentration des minerais.

Par l'emploi de substances superficiellement actives, tant à action anionique (alcools aliphatiques sulfatés) qu'à action cationique (amines aliphatiques), en concentrations correspondantes, on a pu obtenir finalement la diminution de la viscosité apparente et en même temps une augmentation de la stabilité des suspensions lourdes utilisées.

On crée, de cette façon, la possibilité d'une amélioration du processus de concentration dans les suspensions lourdes et en même temps on rend possible l'abaissement de la limite inférieure granulométrique d'application de la méthode.

Les résultats des recherches expérimentales sont interprétés en tenant compte de la structure moléculaire des substances superficiellement actives et de l'influence de ces substances sur les couches hydratées formées autour des particules solides, ainsi que sur la tension superficielle de la surface de séparation entre phases et sur les charges électriques des particules.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation de la viscosité apparente d'une suspension lourde, en fonction de la concentration volumétrique du matériau lourd de la suspension.

Fig. 2. — Viscosité apparente de la suspension de baryte ayant des concentrations volumétriques différentes, avec addition de substances superficiellement actives.

Fig. 3. — Viscosité apparente de la suspension de pyrite, ayant des concentrations volumétriques différentes, avec addition de substances superficiellement actives.

Fig. 4. — Viscosité apparente de la suspension de baryte en fonction de la concentration volumétrique du matériau lourd (*a*) et de la densité de la suspension (*b*).

Fig. 5. — Viscosité apparente de la suspension de pyrite en fonction de la concentration volumétrique du matériau lourd (*a*) et de la densité de la suspension (*b*).

Fig. 6. — Quantité de substance superficiellement active nécessaire, en fonction de la concentration volumétrique du matériau lourd, pour la suspension de baryte.

Fig. 7. — Quantité de substance superficiellement active nécessaire, en fonction de la concentration volumétrique du matériau lourd, pour la suspension de pyrite.

Fig. 8. — Viscosité apparente de la suspension de baryte, en fonction de la granulation du matériau lourd (avec et sans addition de substance superficiellement active).

Fig. 9. — Viscosité apparente de la suspension de pyrite, en fonction de la granulation du matériau lourd (avec et sans addition de substance superficiellement active).

Fig. 10. — Adsorption de la substance superficiellement active à la surface d'une particule minérale : *a*) Couche monomoléculaire hydrophobe ; *b*) Double couche hydrophile.

BIBLIOGRAFIE

1. W. BERGHOLZ, *Der Einfluss oberflächenaktiver Mittel auf das Verhalten von Schwereträben.* Zeitschrift für Erzbergbau und Metallhüttenwesen, **VIII** (1955) Beiheft.
2. A. V. DUMANSCHI, *Coloizii.* Ed. de stat, București, 1949.
3. F. M. MAYER, *Über die Kenngrössen zur Beurteilung der Eigenschaften von Schwerträben in Erzaufbereitungsanlagen.* Zeitschrift für Erzbergbau und Metallhüttenwesen, *4*, (1955).
4. V. FORMANEK, *Analogies et différences dans le comportement des agents tensio-actifs en détergence et en flottation des minerais.* Note Technique, Minerais et Metaux, Paris, *15/54*.

CONTRIBUŢII LA ÎMBUNĂTĂŢIREA INDICILOR TEHNICO-ECONOMICI LA INSTALAŢIILE DE FLOTAŢIE DIN R.P.R. PRIN PRECONCENTRARE GRAVITAŢIONALĂ*)

DE

GH. A. VANCI

Dezvoltarea industriei noastre metalurgice şi de construcţii de maşini din ultimii zece ani s-a bazat în mare parte pe creşterea într-un ritm susţinut a producţiei de minereuri neferoase, pentru prelucrarea cărora a fost necesară amplificarea instalaţiilor de flotaţie existente şi construirea de unităţi noi.

Totodată, pe baza studiilor şi cercetărilor făcute în uzină şi în institutele de cercetare, s-a urmărit îmbunătăţirea calităţii concentratelor şi a indicilor tehnico-economici ai acestor instalaţii, printr-o serie de măsuri tehnico-organizatorice, care s-au rezumat în general la unele îmbunătăţiri de ordin mecanic şi la un control mai riguros al procesului de flotaţie. Rezultatele obţinute au fost însă în mare măsură atenuate de variaţiile destul de importante în conţinutul minereurilor prelucrate şi de tendinţa de scădere a conţinutului lor metalic, cît şi în special a ritmului şi metodelor de exploatare folosite [1]. Scăderea conţinutului metalic al minereurilor care conduce în mod fatal la mărirea preţului de cost — în componenţa căruia, în cazul flotaţiei, 55—65% reprezintă cheltuielile de măcinare şi cele propriu-zise de flotaţie — soluţiile tehnice preconizate pentru evitarea acestui lucru, au constat, printre altele, în preconcentrarea minereurilor prin metode gravitaţionale, în majoritatea lor procedee noi, ca separarea în medii dense, hidrocicloane, maşini de zeţaj de înaltă frecvenţă şi jghiaburi elicoidale.

*) Prezenta lucrare este un rezumat al studiului efectuat în anul 1956 de prof. Gh. Vanci cu ing. I. Ion şi ing. T. Popa în cadrul Centrului de cercetări metalurgice şi prezentat în sesiunea de comunicări ştiinţifice a Academiei R.P.R. din 26—27 septembrie 1957.

Rezultatele deosebit de interesante obținute în instalațiile din străinătate, în care s-a introdus precocentrarea, ne-au determinat a examina posibilitățile de îmbunătățire a indicilor tehnico-economici la instalațiile de flotație din țară, în lumina acestor realizări. În acest scop s-a examinat într-o primă fază, instalația de flotație de la Ruşchița construită în 1950 şi amplificată în 1952 şi 1956, care prelucrează un minereu de plumb şi zinc al unui zăcământ cunoscut şi exploatat încă de la începutul secolului al XIX-lea.

Instalația de flotație constă dintr-o secție de sfărîmare în două trepte, utilată cu concasoare cu fălci şi concasoare Symons, două linii de măcinare alcătuite din cîte o moară cu bile lucrînd în circuit închis cu cîte un clasor cu greblă şi două linii de flotație, dotate cu celule cu subaerație de tip Mineral Separation şi instalațiile aferente de filtrare.

Minereul supus prelucrării care conține 4,5 — 5% Pb şi 3,5—4% Zn este redus prin sfărîmare la aproximativ 20 mm şi măcinat la o finețe de aproximativ 60—65% < 0,074 mm şi 10—12% > 0,15 mm. Flotația are loc în mediu bazic (pH = 8,5), realizat cu un consum de aproximativ 150—200 g/t Na_2CO_3 şi cu un raport lichid : solid al tulburelii de 2,7 : 1. Depresarea blendei se face cu 25—30 g/t NaCN şi 240—250 g/t $ZaSO_4$, iar activarea ei cu 300—320 g/t $CuSO_4$. Consumul de colectori — xantat etilic de sodiu — este de ordinul a 70—80 g/t, iar cel de spumanți — flotanol — de 110—150 g/t. Consumul de bile şi piese de uzură variază între 1 200—1 500 g/t, iar cel de energie electrică între 35—37 kWh/t.

Concentratul plumbos, reprezentînd aproximativ 5,5% din minereul supus prelucrării, conține în medie 77—79% şi 2,8—3% Zn, iar cel de zinc — care reprezintă aproximativ 5% din minereul supus preparării — conține în medie 56—57% Zn şi 2,8—3% Pb; conținutul în metale al sterilului variază între 0,3—0,5% Pb şi 0,5—0,7% Zn. Extracția tehnologică de plumb oscilează în jurul a 90—94% — față de aproximativ 86—88% extracția marfă — iar extracția tehnologică de zinc în jurul a 78—84%, față de aproximativ 72—74% extracție marfă.

Din examinarea detaliată a datelor înregistrate la fața locului, în perioada în care s-a efectuat prezentul studiu, a rezultat că instalația de la Ruşchița funcționează în condiții satisfăcătoare, cele mai multe din deficiențele, semnalate cu această ocazie, fiind cauzate de lucrările de amplificare a instalației care au îngreunat o urmărire riguroasă a procesului. Conținutul destul de ridicat de plumb în concentratul zincos şi de zinc în concentratul plumbos, şi în special extracția redusă a zincului, sînt datorate însă în mare parte concreşterii înaintate a blendei cu galena, care nu a putut fi desfăcută la finețea la care s-a realizat măcinarea minereului şi care este menținută în limitele cerute de evitarea supramăcinării galenei. Studiul a scos în evidență în final posibilitățile de remediere a deficiențelor semnalate prin unele măsuri de reglare a sfărîmării şi măcinării, a diluției şi pH-ul tulburelii şi a creşterii temperaturii acesteia, care — chiar în perioadele calde ale anului — nu depăşeşte 5—8°C.

În paralel cu studiul pe teren al procesului de preparare, s-au întreprins în laborator o serie de cercetări sistematice cu două probe medii — prima (I) colectată din zăcământ, şi a doua (II) colectată ulterior de la

alimentarea instalației de măcinare — care au indicat următoarele conținuturi :

Proba I	*Proba II*
Pb 3,82 %	Pb 4,50 %
Zn 3,10 %	Zn 3,33 %
Cu urme	Cu 0,04 %
Fe 1,94 %	Fe 2,80 %
S 2,60 %	S 2,95 %

Studiul mineralogic a pus în evidență prezența galenei și blendei ca minerale utile predominante și cu totul subordonat a piritei, calcopiritei și magnetitei. Galena apare sub formă de grăunți și agregate de la dimensiuni micronice pînă la 15 — 20 mm, conținînd incluziuni fine de blendă, calcită și cuarț, în timp ce cristalele de blendă sînt mai puțin dezvoltate și conțin incluziuni foarte fine de pirită și calcopirită. Mineralele de gangă sînt reprezentate aproape exclusiv prin calcită și cuarț — acesta din urmă fiind mineralul predominant din minereuri — și cu totul subordonat prin unii silicați, dintre care mai frecvent mica și sericitul.

Din repartiția pe dimensiuni a mineralelor utile, puse în evidență prin studiul microscopic al mai multor eșantioane (tabela 1), rezultă că

Tabela 1

Repartiția după dimensiuni a mineralelor utile (valori medii)

Dimensiunea mm	Galenă %	Blendă %	Pirită %	Calcopirită %
2	72,40	28,20	—	—
1—2	10,00	34,40	—	—
0,50—1	9,10	19,20	—	—
0,25—0,50	4,00	11,30	1,00	0,5
0,10—0,25	3,50	4,70	11,00	9,5
0,10	1,50	2,30	88,00	90,0

mai mult de trei sferturi din grăunții de galenă și mai mult de jumătate din grăunții de blendă au dimensiuni mai mari de 1 mm ; analizele pe clase granulometrice ale probelor colectate (tabela 2) indică pe de altă parte tendința de concentrare pronunțată a blendei, și în special a galenei, în clasele granulometrice mai mici (<1 mm) ca rezultat al friabilității mai pronunțate a acestor minerale.

Analiza densimetrică efectuată la densitatea 2,7 — într-o soluție de eutectic de iodură de mercur și iodură de sodiu în apă — asupra probei I, din care s-a eliminat în prealabil clasa 0 — 1 mm, a dat indicații evidente privitoare la posibilitățile de realizare a unei preconcentrări gravitaționale a acestui minereu (tabela 3). Se constată astfel că la densitatea la care s-a lucrat, se poate îndepărta sub formă de steril cu 0,35% Pb și 0,55% Zn (valori cuprinse între limitele realizate în instalația de flotație) aproximativ 66% din material, respectiv 52% din minereul integral (0—15 mm), obținîndu-se un preconcentrat cu 8,20% Pb și 7,30% Zn, reprezentînd aproximativ 34% din clasa 1—15 mm, respectiv 26,9% din minereul integral. Adăugînd acestui preconcentrat clasa 0—1 mm — care reprezintă 21,1% din minereul brut și conține 7,43% Pb și 4,77% Zn — se obține în final

un produs, reprezentînd 48% din minereu, cu 7,85% Pb şi 6,20% Zn în care se concentrează 96,5% din cantitatea de plumb şi 94,5% din cantitatea de zinc din minereu.

Tabela 2

Analiza pe clase granulometrice a probelor medii I şi II

Clasa granulometrică mm	Proba I (sfărîmată la 15 mm)					Proba II				
	Cantităţi %	Conţinut %		Repartizarea % pe clase		Cantităţi %	Conţinut %		Repartizarea % pe clase	
		Pb	Zn	Pb	Zn		Pb	Zn	Pb	Zn
15—20	—	—	—	—	—	19,9	3,30	2,82	14,70	16,50
8—15	40,5	2,11	1,97	25,90	28,50	37,0	2,80	2,75	23,20	30,0
5—8	18,8	2,29	2,55	12,60	16,54	15,0	3,35	3,20	11,25	14,20
3—5	9,8	2,31	3,04	6,85	10,28	7,3	3,83	3,90	6,27	8,44
1—3	9,8	2,36	3,22	7,00	10,94	7,7	6,87	4,34	11,85	9,88
0—1	21,1	7,43	4,77	47,65	33,74	13,1	11,90	5,40	32,80	20,90
Total :	100,0	3,30	2,90	100,00	100,00	100,0	4,46	3,38	100,00	100,00

Plecînd de la aceste rezultate s-au efectuat în continuare o serie de încercări preliminare de concentrare gravitaţională prin zeţaj, medii dense şi mese de concentrare, ale căror rezultate sînt redate sumar în tabelele 4, 5 şi 6. Toate aceste încercări au fost făcute cu proba I : cele de zeţaj cu clasele mai mari de 1 mm într-o aparatură de laborator cu piston de tip Gröppel, iar cele de concentrare pe mese cu clasa 0 —1 mm pe o masă de concentrare de 1 mm tip ICEMIN.

Încercările de separare în medii dense s-au efectuat în vase de laborator, cu clasa 3 —15 mm, folosindu-se ca suspensii un concentrat de galenă obţinut în instalaţia de flotaţie de la Ruşchiţa, care în prealabil a fost spălat cu apă, şi care a avut următoarele caracteristici :

conţinutul de Pb = 79,5%
conţinutul de Zn = 2,3%
greutate specifică = 7,15 g/cm³
granulaţia : 0,15 — 0,25 mm — 1,30%
0,10 — 5,15 mm — 5,75%
0,074 — 0,10 mm — 12,45%
0 — 0,074 mm — 80,50% (din care 44,4% sub 40 μ).

Pentru obţinerea unei suspensii mai stabile decît cea realizată cu concentratul original, acesta a fost supus unor măcinări la timpi diferiţi, din care s-a reţinut cel rezultat după o măcinare timp de 15 minute, caracterizat prin următoarea compoziţie granulometrică, pentru care viteza de sedimentare, în cazul unei suspensii cu greutate specifică de 2,75 g/cm³, a fost 0,7 cm/min, iar viscozitatea de 12 cP :

0,074—0,1 mm... 2,2 %
0,060—0,074 mm... 15,6 %
0,040—0,060 mm... 24,4 %
0,020—0,040 mm... 27,5 %
0,010—0,020 mm... 20,3 %
0—0,010 mm... 10,0 %

Tabela 3

Separarea densimetrică la $\gamma = 2,7$ a probei I pe clase granulometrice

Clasa granulometrică mm	Minereul supus separării densimetrice			Fracțiunea grea care se scufundă la densitatea 2,7 (preconcentrat)					Fracțiunea ușoară care plutește la densitatea 2,7 (Steril)				
	Cantit. %	Conținut		Cantit. % raportată la clasa granulometr.	Conținut		Extracția de metal pe clase		Cantit. % raportată la clasa granulometr.	Conținut %		Extracția de metal pe clase	
		Pb %	Zn %		Pb	Zn	Pb	Zn		Pb	Zn	Pb	Zn
8—15	51,3	3,30	2,49	37,5	8,20	5,78	93,0	87,0	62,5	0,37	0,52	7,0	13,0
5—8	23,0	2,02	2,43	27,2	7,03	7,20	94,8	80,5	72,8	0,35	0,65	5,2	19,5
3—5	12,5	2,84	3,08	30,8	8,43	8,96	91,5	92,3	69,2	0,35	0,51	8,5	7,7
1—3	12,4	3,93	4,77	34,3	10,88	9,97	95,0	92,3	65,7	0,30	0,45	5,0	7,7
Total : 3—15	87,6	2,89	2,42	33,90	7,82	6,9	92,8	88,4	66,1	0,35	0,56	7,30	11,6
Total : 1—15	100,0	3,02	2,82	34,0	8,20	7,30	93,0	88,9	66,0	0,35	0,55	7,0	11,1

Tabela 4

Concentrarea prin zețaj pe clase granulometrice

Clasa granulometrică mm	Cantități %		Conținutul în metal %				Extracția %					
			Concentrat		Steril		Total		Concentrat		Steril	
	Conc.	Steril	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
8—15	65,3	34,7	2,37	2,60	0,56	0,79	1,74	1,97	88,8	86,1	11,2	13,9
5—8	68,3	31,7	2,87	4,07	0,46	0,79	2,10	3,02	93,2	91,8	6,8	9,2
3—5	65,6	34,4	4,10	4,16	0,50	0,90	2,86	3,04	94,0	90,00	6,0	10,0
1—3	71,0	29,0	5,70	4,80	0,45	0,45	3,16	3,67	96,9	92,3	3,1	7,7
Total : 3—15	66,14	33,86	2,76	3,14	0,53	0,80	2,02	2,41	89,65	87,70	10,35	12,30
Total : 1—15	66,75	33,25	3,13	3,44	0,52	0,76	2,16	2,57	90,62	88,35	9,38	11,65

Acest material a asigurat o stabilitate satisfăcătoare atît la încercările efectuate cu suspensia de greutate specifică 2,75 g/cm³ cît și cu cea cu greutate specifică de 2,67 g/cm³, în care s-au efectuat o altă serie de încercări.

Din examinarea rezultatelor de preconcentrare obținute prin zețaj și medii dense și concentrarea pe mese se desprind următoarele constatări :

a) Preconcentrarea prin zețaj a materialului 1 — 15 mm (tabela 4) conduce la extracții de ordinul a 90,6% Pb și 88,3% Zn, prin eliminarea

Tabela 5

Separarea în medii a minereului 3 — 15 mm în comparație cu rezultatele obținute prin zețaj

Greut. specifică g/cm³	Produse obținute	Cantități %	Conținut în metale %		Extracția de metale %		Randament %	
			Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
2,75	concentrat	37,0	7,01	5,88	89,3	83,3	57,0	51,0
	steril	63,0	0,50	0,67	10,7	16,7	—	—
	total	100,0	2,89	2,60	100,0	100,0	—	—
2,67	concentrat	60,5	4,60	4,00	96,0	93,2	37,5	34,9
	steril	39,5	0,30	0,45	4,0	6,8	—	—
	total	100,0	2,89	2,60	100,0	100,0	—	—
2,70*)	concentrat	33,9	7,82	6,90	92,8	88,4	64,9	60,9
	steril	66,1	0,35	0,56	7,2	11,6	—	—
	total	100,0	2,89	2,42	100,0	100,0	—	—
Zețaj (vezi tabela 4)	concentrat	66,14	2,76	3,14	89,65	87,70	24,2	22,7
	steril	33,86	0,53	0,80	10,35	12,30	—	—
	total	100,00	2,02	2,41	100,00	100,00	—	—

*) Separarea în soluția de eutectic de iodură de mercur și iodură de potasiu (vezi analiza densimetrică tabela 3).

a aproximativ 33,4% din material ca steril, cu un conținut de metale mai mare decît cel realizat prin flotație (0,53% Pb și 0,80% Zn). Rezultatele optime din punct de vedere al extracției le-a dat clasa 1—3 mm (96,9% Pb și 92,3% Zn) prin eliminarea unei cantități mai mici de steril (29%) cu un conținut de metale sensibil apropiat de cel obținut în cazul claselor mai mari (3—15 mm).

Zețajul nu a putut realiza o preconcentrare avantajoasă, ceea ce reiese și din compararea randamentelor obținute prin zețaj (22,7%) cu cele corespunzătoare separării în soluții de eutectic la densitatea 2,7 (60,9%).

b) Preconcentrarea cu medii dense a minereului cuprins între 3—15 mm (tabela 5) conduce, în cazul cînd separarea se face la densitatea 2,75, la o extracție de 89,3% Pb și 83,5% Zn, prin eliminarea a aproximativ 63% din material ca steril cu un conținut apropiat de cel obținut în cazul zețajului aceleiași clase (0,50% Pb și 0,67% Zn). În cazul separării la densitatea 2,67, s-a obținut o extracție mai mare de metale (96% Pb și 93,3% Zn) însă prin eliminarea ca steril numai a 39,5% din material și cu un conținut mai mic de metale (0,30% Pb și 0,45% Zn). Compararea randamentelor obținute în aceste două cazuri (51,0% respectiv 34,9%) cu randa-

mentul realizat prin zețaj conduce la concluzia că preconcentrarea în medii dense este sensibil superioară celei realizabile prin zețaj și că separarea la densități mai apropiate de 2,75 este mai favorabilă, apropiindu-se din punct de vedere al randamentului (51 %) și al preconcentrării, mai mult de cazul, considerat ca ideal, al separării la densitatea 2,7 obținută în soluții de eutectic.

Ținînd seamă de dificultățile ce survin la separarea în medii dense a claselor mai mici de 3 mm, clasa 1—3 mm, ar putea să fie supusă zețajului, rezultatele obținute fiind susceptibile a fi îmbunătățite în cazul folosirii zețajului de înaltă frecvență.

c) Încercările de preconcentrare pe mese a materialului fin (0—1 mm din care s-au eliminat fracțiunile foarte fine sub 35 μ) redate sumar în tabela 6, indică de asemenea posibilitățile de preconcentrare gravitațională și a acestei clase, care prin metode mai adecvate ar putea fi introduse ca și preconcentrarea clasei 1—3 mm, în circuitul măcinării (hidrocicloane etc.).

Tabela 6

Preconcentrare pe mese de concentrare a clasei 0,035—1 mm

Produse	Cantități %	Conținut %		Extracție %	
		Pb	Zn	Pb	Zn
Concentrat	49,5	15,3	8,2	94,5	88,7
Steril	50,5	0,8	1,1	5,5	11,3
Total	100,0	8,04	4,72	100,0	100,0

În urma acestor rezultate, s-au efectuat în continuare încercări de separare numai cu medii dense, cu proba II de minereu — al cărui conținut de metale este apropiat de cel al minereului prelucrat în instalația de flotație — din care s-a eliminat clasa 0—3 mm. Încercările au fost efectuate la densitatea 2,70 și 2,65 cu materialul sfărîmat la 20, 15 și 10 mm, a căror analize granulometrice sînt redate în tabela 7.

Tabela 7

Compoziția granulometrică a probei II sfărîmată la diferite dimensiuni

Proba	Clasa	15—20 mm	10—15 mm	5—10 mm	3—5 mm	1—3 mm	0—1 mm	Total		
								0—3 mm	3 mm	Total general
A	% (g)	19,9	37,0	15,0	7,3	7,7	13,1	20,8	79,2	100,00
	Pb %	3,30	2,80	3,35	3,83	6,87	11,90	10,04	3,11	4,56
	Zn %	2,82	2,75	3,20	3,90	4,34	5,40	4,03	2,95	3,38
B	%(g)	—	43,8	20,7	10,7	9,3	16,5	25,8	74,2	100,00
	Pb %	—	2,85	3,10	3,05	7,65	12,10	10,60	3,00	4,67
	Zn %	—	2,70	3,00	3,75	4,55	5,60	5,26	2,97	3,57
C	%(g)	—	—	54,5	14,0	11,8	19,7	31,5	68,05	100,00
	Pb %	—	—	2,95	3,15	8,80	12,80	10,81	3,03	5,49
	Zn %	—	—	2,90	3,50	4,70	5,80	5,38	3,02	3,74

Tabela 8

Rezultatele separării în medii dense (γ = 2,65 şi γ = 2,70) a probei II

Proba	Produse	$\gamma = 2{,}70$					$\gamma = 2{,}65$				
		Cantit. %	Conţinut %		Extracţie %		Cantit %	Conţinut %		Extracţie %	
			Pb	Zn	Pb	Zn		Pb	Zn	Pb	Zn
A	Concentr.	45,0	5,05	5,39	88,0	85,0	53,0	4,45	4,80	91,6	89,2
	Steril	55,0	0,58	0,77	12,0	15,0	47,0	0,49	0,65	8,4	10,8
	Total	100,0	2,57	2,84	100,0	100,0	100,0	2,57	2,84	100,0	100,0
B	Concentr.	43,0	6,20	5,50	90,0	86,0	50,0	5,53	4,95	93,4	90,0
	Steril	57,0	0,53	0,68	10,0	14,0	50,0	0,40	0,55	6,6	10,0
	Total	100,0	2,97	2,75	100,0	100,0	100,0	2,97	2,75	100,0	100,0
C	Concentr.	42,0	6,40	5,90	90,0	86,7	48,0	5,80	5,35	93,0	90,0
	Steril	58,0	0,51	0,68	10,0	15,3	52,0	0,40	0,50	7,0	10,0
	Total	100,0	2,98	2,83	100,0	100,0	100,0	2,98	2,83	100,0	100,0

În tabela 9 s-au trecut datele de mai sus raportate însă la minereul iniţial — deci inclusiv clasa 0 — 3 mm.

Tabela 9

Rezultatele separării în medii dense a probei II raportate la minereul integral

Proba	Produse	Separare la $\gamma = 2{,}70$					Separare la $\gamma = 2{,}65$				
		Cantit. %	Conținut %		Extracție %		Cantit. %	Conținut %		Extracție %	
			Pb	Zn	Pb	Zn		Pb	Zn	Pb	Zn
A	0—3 mm	20,8	10,04	4,03	51,7	27,1	20,8	10,04	4,03	51,7	27,1
	Concentr.	35,5	5,05	5,39	44,4	62,0	41,9	4,45	4,80	46,2	65,0
	Total conc.	56,3	6,90	3,90	96,1	89,1	62,7	6,30	4,54	97,9	92,1
	Steril	43,7	0,58	0,77	3,9	10,9	37,3	0,49	0,65	2,1	7,9
	Total	100	4,03	3,09	100	100	100	4,03	3,09	100	100
B	0—3 mm	25,8	10,62	5,26	55,4	40,0	25,8	10,62	5,26	55,4	40,0
	Concentr.	31,8	6,20	5,50	40,0	51,6	37,0	5,53	4,95	41,3	54,0
	Total conc.	57,6	8,17	5,36	95,5	91,6	62,8	7,61	5,08	96,7	94,0
	Steril	42,4	0,53	0,68	4,6	8,4	37,2	0,40	0,55	3,3	6,0
	Total	100	4,93	3,39	100	100	100	4,93	3,39	100	100
C	0—3 mm	31,5	10,81	5,38	62,3	46,6	31,5	10,81	5,38	62,3	46,8
	Concentr.	29,0	6,40	5,90	34,0	46,6	33,0	5,80	5,35	35,1	48,6
	Total conc.	60,5	8,70	5,63	96,3	93,2	64,5	8,24	5,36	97,4	95,1
	Steril	39,5	0,51	0,68	3,7	6,8	35,5	0,40	0,50	2,6	4,6
	Total	100	5,46	3,67	100	100	100	5,46	3,67	100	100

Rezultatele obținute cu materialul mai mare de 3 mm sînt redate în tabela 8.

Din examinarea acestor rezultate se desprind următoarele concluzii:

— Sfărîmarea minereului la dimensiuni mai mici, aduce o îmbunătățire a indicilor de separare în medii dense, care este însă atenuată sensibil de creșterea cantității de material mărunt (0—3 mm) astfel încît cantitatea de steril evacuabil din circuitul măcinării și flotației scade (tabela 9). Cum însă clasa 0—3 mm reprezintă ea însăși un preconcentrat, mai bogat decît cel realizat prin separare în medii dense, în care se concentrează 62,3% din plumb și 46,6% din zinc (în cazul sfărîmării la 10 mm) față de 51,7% din plumb și 27,1% din zinc (în cazul sfărîmării la 20 mm) rezultă importanța ce trebuie acordată realizării unei *sfărîmări selective*, care va micșora creșterea cantitativă — cu aproximativ 50% (de la 20,1% la 31,5%) — a clasei 0—3 mm, care se observă în cazul unei sfărîmări mai înaintate.

— Separarea la o densitate mai mică a mediului dens ($\gamma = 2{,}65$) realizează o separare mai netă a sterilului în dauna unei extracții cantitative mai mici de steril — care este însă numai cu 15—18% inferioară celei obținute la densitatea $\gamma = 2{,}7$ (de la 55—58% la 47—50%), față de diferențe de ordinul a 65% în cazul probei I, obținute prin separare la densitățile 2,67 și 2,75 (de la 63% la 39,5%). Spre deosebire de concluziile trase în cazul probei I, — întrucît proba II este mai reprezentativă — considerăm mai avantajoasă realizarea separării în medii dense la o densitate sub 2,7, care urmează să fie stabilită prin încercări asupra unor probe medii colectate pe un interval de timp mai mare.

Pentru o comparare concludentă între flotația integrală a minereului de la Rușchița, conform tehnologiei actuale, și flotația acestui minereu, precedată de o preconcentrare în medii dense, s-au efectuat în continuare o serie de încercări de flotație atît cu minereul brut cît și cu materialul peconcentrat, la care s-a inclus clasa 0—3 mm rezultată prin ciuruirea minereului sfărîmat. Pentru limitarea numărului de încercări, s-a alcătuit o probă medie din amestecul preconcentratelor obținute din cele 3 probe, (A, B, C), inclusiv clasa 0—3 mm rezultate de la ciuruirea acestor probe, și o probă medie a probelor de minereu brut. Conținutul în metale al acestor

Tabela 10

Analiza granulometrică a minereului supus măcinării

Proba *X* (minereu brut)	Proba *Y* (preconcentrat + 0—3 mm)
15—20 mm — 7,4%	15—20 mm — 5,0%
10—15 mm — 27,0%	10—15 mm — 20,5%
5—10 mm — 30,6%	5—10 mm — 27,4%
3— 5 mm — 10,2%	3— 5 mm — 7,6%
1— 3 mm — 8,8%	1— 3 mm — 15,5%
0— 1 mm — 16,0%	0— 1 mm — 24,0%

probe medii, cu care s-au efectuat încercările de flotație, a fost de 4,7% Pb și 3,5% Zn, pentru minereul brut (proba *X*) și de 7,4% Pb și 5,3% Zn, pentru preconcentrat inclusiv clasa 0—3 mm (proba *Y*) iar compoziția lor granulometrică cea din tabela 10.

Analiza sterilului colectat de la separarea în medii dense a celor trei probe, a indicat un conținut mediu de 0,45% Pb și 0,67% Zn.

Încercări preliminare de măcinare efectuate cu probele *X* și *Y*, la timpi diferiți și în aceleași condiții de lucru — concretizate în datele din tabela 11 — au condus la concluzia că măcinarea preconcentratului (proba *Y*) este mai ușoară, datorită pe de o parte granulometriei mai favorabile a acestei probe (care conține 39,5% material de 0—3 mm față de 24,8% a probei *X*), iar pe de altă parte datorită conținutului mai mare în sulfuri, mai puțin rezistente la măcinare (tabela 11).

Tabela 11

Rezultatele măcinării probelor *X* și *Y* la timpi diferiți

Clasa	Proba *X* (minereu brut)			Proba *Y* (preconcentrat)		
	5′	8′	10′	5′	8′	10′
3 mm	17,0	6,5	1,5	7,8	2,7	0,5
1 mm	16,5	9,8	5,8	12,2	7,4	2,5
0,5 mm	16,9	10,6	7,7	13,5	8,7	4,5
0,25 mm	10,1	16,7	12,3	8,7	9,5	9,0
0,15 mm	11,6	15,3	17,6	10,3	12,3	13,2
0,10 mm	9,4	13,3	15,9	13,5	16,2	18,3
0,10 mm	18,5	27,8	39,2	34,0	43,2	52,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,25 mm	39,5	56,4	72,7	57,8	71,1	83,5

Se constată astfel că pentru realizarea unui același procent de material sub 0,25 mm, timpul de măcinare a preconcentratului inclusiv clasa 0—3 mm (proba *Y*) este cu 20%—37% mai mic decît al minereului brut (proba *X*).

Tabela 12

Analiza granulometrică a minereului supus flotației

Clasa	Proba *X*	Proba *Y*
0,25 mm	2,5%	1,8%
0,15 mm	7,9%	6,4%
0,10 mm	10,3%	9,0%
0,74 mm	19,1%	20,3%
0,74 mm	60,2%	62,5%

Încercările de flotație, efectuate cu probele măcinate la 100 ochiuri/țol (tabela 12) au condus la rezultatele din tabela 13.

Consumurile de reactivi, folosiți pentru flotația celor două probe sînt redate în tabela 14.

Din examinarea cifrelor din tabelele 13 și 14, rezultă că flotația probei *Y* s-a desfășurat în condiții mai bune, obținîndu-se extracțiile de

metal şi randamente mai mari decît în cadrul probei *X*, însă cu un consum de reactivi şi într-un timp de flotaţie mai mare cu aproximativ 30 %. De remarcat că extracţiile obţinute sînt mai mici decît cele tehnologice

Tabela 13

Rezultatele încercărilor de flotaţie cu probele *X* şi *Y*

Proba	Produse	Cantităţi V %	Conţinut		Extracţia m %		Randament %	
			Pb %	Zn %	Pb %	Zn %	Pb %	Zn %
X	Concentrat plumbos	6,70	60,50	4,45	85,00	9,10	82,8	—
	Concentrat zincos	6,00	3,80	40,30	4,90	73,30	—	70,9
	Steril	87,30	0,58	0,70	10,10	17,60	—	—
	Total	100,00	4,78	3,32	100,00	100,00	—	—
Y	Concentrat plumbos	10,50	64,00	5,20	89,20	10,40	86,2	—
	Concentrat zincos	8,80	4,50	47,50	4,50	79,40	—	76,7
	Steril	70,70	0,67	0,78	6,30	10,20	—	—
	Total	100,00	7,53	5,26	100,00	100,00	—	—

Tabela 14

Consumul de reactivi şi timpul de flotaţie a probelor *X* şi *Y*

Flotaţia	Reactivi	Consum de reactivi		Timp de flotaţie (min)	
		Proba *X*	Proba *Y*	Proba *X*	Proba *Y*
Pb	Na_2CO_3	450 g/t	600 g/t	2+2=4	2+3=5
	NaCN	100 „	120 „		
	$ZnSO_4$	300 „	360 „		
	Xantat	50 „	70 „		
	Flotanol	40 „	50 „		
Zn	$CuSO_4$	350 g/t	450 g/t	2+3=5	3+4=7
	Xantat	70 „	90 „		
	Flotanol	60 „	80 „		
	Total	1 420	1 820	4+5=9	5+7=12

realizate în instalaţia industrială, din cauza numărului limitat de încercări, care nu au permis determinarea condiţiilor tehnologice optime pentru obţinerea de rezultate superioare. Rezultatele obţinute fiind însă comparabile pentru cele două probe, întrucît încercările au fost efectuate în condiţii de lucru identice, le-am introdus ca atare în calculul bilanţului total al prelucrării celor două probe considerate, reprezentat în tabela 15 şi figura 1, în care pentru calculul indicilor totali de extracţie în greutate şi în metal a probei *Y* am luat în considerare media aritmetică a indicilor din tabela 9, realizaţi la separarea în medii dense ($\gamma = 2{,}65$).

Din examinarea datelor din tabela 15 rezultă o superioritate a preconcentrării urmată de flotaţie faţă de flotaţia integrală a minereului brut. Avantajul real al metodei de preconcentrare apare însă sub raport

economic întrucît, supunîndu-se operației de măcinare și flotație numai 63% din materialul inițial, va rezulta o reducere sensibilă a cheltuielilor de măcinare și flotație, simultan cu o creștere a capacității de prelucrare a instalației. Astfel, prin reducerea cu aproximativ 37% a cantității de minereu supus măcinării și a granulației lui mai avantajoase — care conduce la micșorarea timpului de măcinare — cheltuielile de măcinare se reduc cu aproximativ 50%, iar capacitatea de prelucrare a morilor crește cu aproximativ același procent. Pe de altă parte, timpul de flotație și consumul de reactivi, care au indicat valori cu aproximativ 30% mai mari, scad în realitate cu aproximativ 20%, dacă raportăm aceste valori la minereul original. Un calcul preliminar, care ține seama și de cheltuielile suplimentare reclamate de introducerea preconcentrării, conduce în final la concluzia că introducerea preconcentrării poate realiza o scădere a prețului de cost pe tona de minereu brut cu aproximativ 25% și o mărire a capacității de prelucrare a instalației cu aproximativ 50%, și care implică o investiție suplimentară cu 70% mai mică decît cea reclamată de realizarea aceleiași creșteri a capacității numai prin flotație.

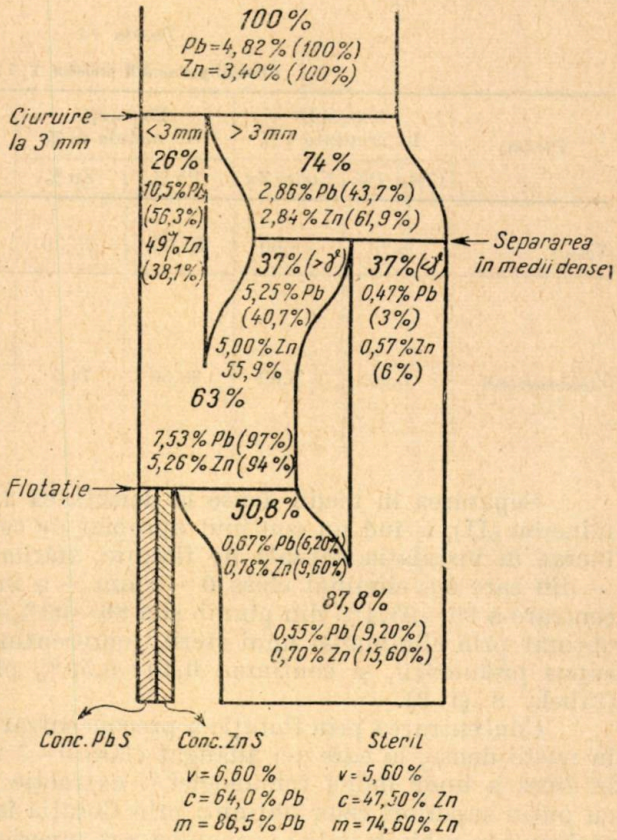


Fig. 1. — Bilanțul prelucrării minereurilor prin preconcentrare și flotație.

CONCLUZII

Studiul efectuat a urmărit să examineze într-o fază preliminară măsura în care minereul de la Rușchița, care conține 4—5% Pb și 3,5—4% Zn, se pretează la o preconcentrare gravitațională în vederea îmbunătățirii indicilor tehnico-economici obținuți în actuala instalație de flotație. Studiul mineralogic al minereului, care indică o concreștere puțin înaintată a mineralelor utile — galena și blenda — cu minerale de gangă,

completat cu încercări de separare în medii dense, zețaj și concentrare pe mese, a arătat că acest minereu se pretează la o preconcentrare gravitațională în bune condiții atît în cazul claselor mai mari de 3 mm cît și a claselor mai fine.

Tabela 15

Bilanțul prelucrării probelor *X* și *Y*

Proba	Extracții în greutate v %		Extracții de metale m %		Material supus măcinării și flotației	Observații
	Conc. Pb.	Conc. Zn	Pb %	Zn %		
$X_{(brut)}$	6,70	6,00	85,00	73,30	100 %	Minereu prelucrat integral prin flotație
$Y_{(preconcentrat)}$	6,60	5,60	86,50	74,6	63 %	Minereu în prealabil ciuruit la 3 mm și preconcentrat în medii dense urmat de flotarea produsului preconcentrat

Separarea în medii dense la densitatea 2,65 și 2,70 a unei probe de minereu (II), avînd un conținut apropiat de cel al minereului curent prelucrat în instalația actuală de flotație, sfărîmat la aproximativ 15 mm — din care s-a eliminat clasa 0—3 mm — a indicat posibilitatea de concentrare a 90—93,4% din plumb și a 86—90% din zinc în preconcentratul obținut prin eliminarea unui steril, reprezentînd 50—57% din materialul supus prelucrării, și conținînd 0,40—0,59% plumb și 0,55—0,68% zinc (tabela 8 și 9).

Concentrarea prin flotație a preconcentratului obținut prin separarea în medii dense, la care s-a adăugat clasa 0—3 mm, a condus la obținerea în final a unor indici tehnologici — extracție în greutăți și în metal — cu puțin superiori celor obținuți prin flotația integrală a minereului brut, realizînd în schimb indici economici net superiori, reprezentînd o reducere a prețului de cost cu aproximativ 25% și o mărire a capacității instalației cu aproximativ 50%, datorită eliminării din circuitul — măcinare-flotație, a sterilului separat în medii dense și care reprezintă aproximativ 37% din minereul brut (tabela 15).

Preconcentrarea fracțiunilor de minereu sub 3 mm, a căror prelucrare în medii dense este legată de dificultăți mari, poate fi realizată în circuitul măcinare-clasare, prin zețaj în mașini de înaltă frecvență și aparate adecuate pentru tratarea claselor foarte fine (hidrocicloane) în acest sens fiind concludente rezultatele obținute prin zețaj simplu și mese de concentrare (tabela 4 și 6).

Rezultatele obținute în cadrul acestui studiu preliminar, permit a se trage concluzia că preconcentrarea gravitațională în medii dense, poate constitui o metodă susceptibilă a fi aplicată și în cazul altor minereuri neferoase din țară (Capnic, Herja etc.) caracterizate printr-un conținut

mare de steril, care se repercutează defavorabil în special asupra indicilor economici ai instalațiilor în care sînt prelucrate.

Pentru stabilirea parametrilor principali — densitatea optimă a mediului dens și granulația maximă a minereului ce urmează a fi supus separării în medii dense — va fi necesară efectuarea de cercetări în fază pilot cu o probă industrială și reprezentativă.

ОБ УЛУЧШЕНИИ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФЛОТАЦИОННЫХ УСТАНОВОК В РНР ПУТЕМ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ГРАВИТАЦИОННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе рассматриваются возможности улучшения технико-экономических показателей на одной из флотационных установок страны (Рушкица), обогащающей свинцовую цинковою руду, содержащую 4—5% Pb и 3,5—4% Zn. Микроскопическое исследование и проведенные предварительные испытания пробы, отобранной из месторождения, раздробленной до 15 мм, выявили возможность предварительной концентрации этой руды путем сепарации в плотных средах материала крупностью более 3 мм и другими гравитационными методами (отсадка и вашгерд) материала менее 3 мм.

Дальнейшие опыты по предварительной концентрации в плотных средах, проведенные над средней пробой руды — сходной по содержанию с обычно обогащаемой рудой на существующей установке в Рушкице — различного гранулометрического состава (20, 15, 10 мм), из которой был отсеян класс 0—3 мм, привели к положительным результатам, причем путем исключения 50% пустой породы было получено удвоенное содержание металла в концентрате. Флотация этого концентрата, к которому была добавлена фракция 0—3 мм (обогащенная Pb и Zn благодаря большой хрупкости галенита и цинковой обманки) привела к более благоприятным, с экономической точки зрения, результатам, чем флотация необработанной руды. Благодаря уменьшению до 63% общего количества руды, подвергаемой дроблению и флотации, можно добиться понижения себестоимости на 25% и увеличения мощности существующей установки на 50% путем добавочных капиталовложений, представляющих лишь 30% капиталовложений, необходимых для такого же увеличения мощности существующей установки, если ограничиться одной лишь флотацией.

Настоящее исследование выявило также возможности использования, в качестве материала для плотной среды, концентрата галенита, полученного на существующей флотационной установке, после предварительной промывки водой и вторичного тонкого размола примерно до 60% м. Плотность флотационного раствора колебалась около

2, 7, в зависимости от характеристики обрабатываемой руды, причем оптимальная плотность должна быть установлена, как, впрочем, и оптимальная грануляция, до которой должна дробиться руда путем детального технико-экономического расчета, произведенного на основании опытных испытаний.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Расчет разработки руд путем предварительной концентрации и флотации.

CONTRIBUTION À L'AMÉLIORATION DES INDICES TECHNIQUES ET ÉCONOMIQUES DES INSTALLATIONS DE FLOTTATION DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE, PAR PRÉCONCENTRATION GRAVITATIONNELLE

RÉSUMÉ

Les auteurs se sont proposé d'examiner dans la présente étude les possibilités d'améliorer les indices techniques et économiques de l'une des installations de flottation de la R.P. Roumaine (Ruşchiţa) qui traite un minerai de plomb et de zinc ayant des teneurs de 4—5% en Pb et de 3,5—4% en Zn. L'étude microscopique et les essais préliminaires exécutés sur un échantillon recueilli du gisement, broyé à 15 mm, ont mis en évidence les possibilités de préconcentrer ce minerai, par séparation, dans des milieux denses, du matériel dépassant 3 mm et par d'autres méthodes gravitationnelles (bacs à piston et tables de concentration), pour le matériel inférieur à 3 mm.

Des essais ultérieurs de préconcentration dans des milieux denses ont été effectués sur un échantillon moyen de minerai — ayant une teneur proche de celle du minerai traité couramment dans l'installation actuelle de Ruşchiţa — broyé à différentes dimensions (20, 15 et 10 mm) et dont on a éliminé la classe 0—3 mm. Les résultats ont été favorables et, par élimination de 50% du stérile, on a réussi à doubler la teneur en métal du concentré obtenu. La flottation de ce préconcentré — auquel on a ajouté la fraction 0—3 mm (enrichie en Pb et Zn, par suite de la grande friabilité de la galène et de la blende) — a conduit à des résultats supérieurs — du point de vue économique surtout — à ceux obtenus par la flottation du minerai brut. Grâce à la réduction à 63% de la quantité de minerai broyé et flotté, il sera possible de réduire le prix de revient de 25%, tout en obtenant une augmentation de 50% de la capacité de production de l'installation existante, par des investissements qui ne représenteraient que 30% de ceux qui seraient nécessaires pour augmenter dans la même mesure la capacité de l'installation existante si l'on continuait d'utiliser la flottation seule.

L'étude a également établi la possibilité d'utiliser comme matériel pour le milieu dense, le concentré de galène, obtenu dans l'installation de flottation actuelle, après lavage préalable à l'eau et rebroyage à une finesse d'environ 60μ. La densité de séparation a oscillé autour de 2,7, fonction des caractéristiques du minerai traité ; la densité optimum ainsi que la granulation optimum à laquelle le minerai devra être broyé, feront l'objet d'un calcul technique et économique détaillé, élaboré en vertu d'essais réalisés dans une installation pilote.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Bilan du travail des minerais par préconcentration et flottation.

BIBLIOGRAFIE

1. GH. VANCI, *Cauzele care influențează indicii tehnico-economici în instalațiile de flotație și măsuri pentru îmbunătățirea lor.* Revista minelor, **7** (1953).
2. — *Probleme privind îmbunătățirea funcționării instalațiilor de flotație a minereurilor nefieroase din R.P.R.* Revista minelor, **3** (1954).
3. — *Valorificarea substanțelor minerale utile din țara noastră în lumina progreselor realizate în tehnica preparării.* Revista minelor, **12** (1955) și **2** (1956).
4. *** *Extraction et préparation des minerais pauvres en Europe.* Mission d'assistance technique, **127** (1955).
5. И. З. МАРГОЛИН, *Обогащения руд в тяжелых суспензиях.* Металлургиздат, Москва, 1946.

STUDIUL TRANSFORMĂRILOR MINEREURILOR DE MANGAN, FIER-MANGAN ŞI FIER DIN R. P. R. ÎN TIMPUL ÎNCĂLZIRII

DE

O. BOLGIU şi C. ŞT. IONESCU

Scopul aceste lucrări este stabilirea transformărilor pe care le suferă în timpul încălzirii continui unele minereuri de mangan, fier-mangan şi fier din R.P.R., contribuind astfel la lămurirea fenomenelor care au loc în procesele metalurgice pînă în faza de reducere.

Studiul transformărilor suferite în timpul încălzirii continui, s-a făcut asupra unor probe de minereuri de la Vatra Dornei, Delineşti, Teliuc, Ghelar şi Ocna de Fier.

Dat fiind modul diferit de formare a zăcămintelor, precum şi compoziţia mineralogică şi chimică a minereurilor de mangan, fier-mangan şi fier din R.P.R., s-au luat probe cît mai reprezentative pentru diferite tipuri de minereuri din zăcămintele respective şi au fost studiate comparativ. În tabela 1 sînt arătate minereurile studiate prin metoda dilatometrică şi termică diferenţială.

Prin analiza chimică şi microscopică s-au determinat compoziţia chimică a minereurilor şi constituenţii mineralogici principali în vederea cunoaşterii fazelor care suferă transformări.

Grupa de probe de minereuri care conţin rodocrozit cuprinde şi alte minerale în proporţii variabile. Cele mai importante dintre aceste minerale sînt : rodonitul, spessartinul, dannemoritul ca minerale primare, ceva oxizi de mangan şi oxizi de fier ca minerale de alterare şi minerale de gangă. Conţinutul metalic variază în limite largi : Mn 10—34%; Fe 5—16%; SiO_2 8,59—37,10%; P 0,08—0,61% şi S 0,075—0,61%.

Minereurile de mangan bogate în oxizi provin din alterarea mineralelor primare : carbonaţi şi silicaţi cu mangan. Este prezent şi limonitul în cantităţi variabile. În ceea ce priveşte conţinutul metalic, el variază la probele bogate în mangan astfel : Mn 52,67—54,76%; Fe 1,14—5,54%; SiO_2 0,30—0,50%; P 0,07—0,18%; S 0,045—0,09%; MnO_2 49,19—69,31%. Probele de minereu sărac în mangan au conţinut de Fe şi SiO_2

Tabela 1)*

Notarea**) probelor	Denumirea probelor	Compoziția chimică %									Examen microscopic secțiuni subțiri
		Mn	Fe	SiO_2	P	S	MnO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	CO_2	
a	Carbonat de mangan de la Nepomuceni—Vatra Dornei	25,94	6,98	19,27	0,20	0,61	absent				9,15	Cristale mici de carbonat de mangan cu puțin dannemorit $(Fe, Mg, Mn)_7(OH)_2Si_8O_{22}$ și cristale de piroxmangit
b	Carbonat de mangan de la Argestruț—Vatra Dornei	14,45	5,02	37,10	0,14	urme	„				6,88	Cristale mari de carbonat de mangan, cristale alungite de dannemorit și silicat de mangan
c	Carbonat de mangan de la Nepomuceni—Vatra Dornei	14,8	6,13	29,20	0,12	0,18	„				5	Cristale de carbonat de mangan cu cristale de dannemorit și rodonit
d	Carbonat de mangan în fază de oxidare de la Dealul Rusului—Vatra Dornei	32,8	9,20	16,5	0,09	0,075	„				13,9	Cristale de carbonat de mangan și straturi subțiri de oxizi opaci. Are puțină calcopirită.
e	Carbonat de mangan de la Nepomuceni—Vatra Dornei	33,85	16,52	8,59	0,61	0,12	4,05				10	Cristale de carbonat de mangan cu magnetit și ceva piroluzit
f	Carbonat de mangan cu limonit de la Delinești	23,58	7,35	24,8	0,17	0,075	absent				4,5	Cristale de spessartin cristale de rodonit în mod dominant cristale mari bine conturate de rodocrozit și puțin limonit
g	Carbonat de mangan cu limonit de la Delinești	27,3	7,5	31,15	0,08	urme	„				4,63	Mult spessartin, rodonit și puține cristale mari bine conturate de rodocrozit
h	Carbonat de mangan de la Orata—Vatra Dornei	9,41	7,8	18,24	0,08	0,22	„	23,58			29,5	Cristale mari de rodocrozit însoțite de dannemorit, cuarț și calcit
k	Rodonit de la Vatra Dornei	15,78	0,78	40,8	0,7	0,09	0,92					Cristale de rodonit, dannemorit, vine fine de piroluzit

m	Oxizi de mangan de la Orata—Vatra Dornei	24,8	7,75	26,56	0,2	0,09	33,19				Minerale primare fine transformate în oxizi şi hidroxizi dominant piroluzitul. Mai conţine cuarţ calcit, piroxmangit şi rodocrozit
n	Oxizi de mangan (psilomelan, piroluzit, hausmanit) din colecţia lab. din Iacobeni	52,67	1,22	0,50	0,07	0,045	67,59				Depuneri colomorfe de hidroxizi de mangan, cantităţi mici de piroluzit şi depuneri de psilomelan. Are calcit
p	Oxizi de mangan (psilomelan, piroluzit) din colecţia lab. din Iacobeni	54,76	2,18	0,37	0,14	0,085	49,19				Predomină o asociaţie de psilomelan şi piroluzit
r	Oxizi de mangan de la Mestecăniş — Vatra Dornei	52,96	5,54	0,30	0,108	0,08	53,90				Predomină psilomelanul, apare puţin piroluzit, în procente mici depuneri de limonit. Apare şi calcit
s	Oxizi de mangan de la Arşiţa—Vatra Dornei	54,45	1,14	0,36	0,13	0,045	69,31				Dominant psilomelanul compact, izotrop, în mici procente anizotrop, puţine minerale de mangan primare şi ceva calcit
t	Oxizi de mangan de la Delineşti	29,3	11,5	20,6	0,14	urme					Amestec de oxizi de mangan şi fier, cu silicaţi şi cuarţ liber
u	Oxizi de mangan aspect rubant de la Delineşti	25,57	11,03	32	0,10	urme					Amestec de oxizi de mangan şi fier cu silicaţi, cuarţ, calcit
v	Minereu de fier-siderit de Teliuc	3,02	35,33	6,90	0,26	0,24		urme	4,38	3,22	22 Dominant sideritul, rare diaclaze cu puţine cristale de cuarţ, puţină pirită
x	Minereu de fier-siderit de Ghelar	2,6	38,51	3,86	urme	0,34		urme	3,26	3,24	30 Dominant sideritul cu puţine cristale de cuarţ
z	Magnetit de Ocna de Fier	0,66	60,5	2,55	0,04	urme		6,75	urme		Magnetit compact, puţine incluziuni de sulfuri, puţine minerale de scarn cu hematit.

*) Analizele chimice au fost efectuate în cadrul laboratorului de chimie din C.C.M. de S. Cristea şi C. Cleper.
**) Curba dilatrometrică şi diagrama termică diferenţială poartă aceeaşi notare.

mai mare. Cu titlu informativ dăm următoarea analiză: Mn 24,8%; Fe 7,75%; SiO_2 26,56%; P 0,2%; S 0,09%; MnO_2 33,19%.

Probele studiate din minereurile de fier de la Teliuc şi Ghelar sînt alcătuite în mod dominant din siderit cu puţin ankerit, limonit şi hematit. Mai rar apar sulfuri şi magnetit. Conţinutul de metale variază în următoarele limite: Fe 35,33—38,51%; SiO_2 3,86—6,90%; Mn 2,6—3,02%; MgO 3,36—4,38%; CaO urme; S 0,24—0,34%; P 0,26%.

Minereul de la Ocna de Fier studiat este alcătuit în mod dominant din magnetit şi puţin hematit. Conţinutul de metal este: Fe 60,5%; Mn 0,66%; CaO 6,75%; MgO urme; P 0,04%.

Studiul comportării combinaţiilor naturale ale manganului şi fierului este dificil întrucît chimia şi mineralogia acestor minerale continuă să rămînă încă neclarificate complet. Lămurirea naturii fizico-chimice a acestor combinaţii prezintă greutăţi, deoarece manganul şi fierul se comportă ca elemente amfotere cu valenţă variabilă.

Analizele chimice, microscopice, termice diferenţiale şi dilatometrice ne-au dat indicaţii preţioase asupra fenomenelor intime ce au loc în timpul încălzirii continui a compuşilor manganului şi fierului. Aceste indicaţii permit o grupare a minereurilor în funcţie de comportarea lor la încălzire, ceea ce este strîns legat de procesele metalurgice.

METODELE DE LUCRU ŞI APARATURA

Elementul de noutate, din punct de vedere al metodelor utilizate de noi în cercetarea minereurilor, îl constituie folosirea metodei dilatometrice şi interpretarea aprofundată a rezultatelor ei, comparativ cu analiza termică diferenţială.

Am obţinut date interesante asupra comportării în timpul încălzirii a constituenţilor diferitelor minereuri. Transformările însoţite de variaţii de volum în timpul analizei dilatometrice a diferiţilor constituenţi sînt caracteristice făcînd posibilă stabilirea prezenţei lor şi pe această cale.

Studiul comportării minereurilor cu metoda dilatometrică confirmă determinările de constituenţi mineralogici prin examen microscopic şi chimic, precum şi studiile făcute cu ajutorul analizei termice diferenţiale [1].

Cu ajutorul metodei dilatometrice s-au determinat temperaturile începutului şi sfîrşitului transformărilor care au loc cu variaţii de volum, care pot corespunde disocierii, transformărilor polimorfe, oxidării, reducerii, cristalizării din stare amorfă, sinterizării unor constituenţi etc.

Caracterul şi temperaturile la care au loc variaţiile de volum -dilataţie, contracţie sau simplă schimbare a coeficientului de dilataţie, depind de transformările care au loc la încălzire şi care sînt determinate de natura fizico-chimică a materialului iniţial.

Paralel cu metoda dilatometrică s-a folosit metoda analizei termice diferenţiale.

Între rezultatele celor două metode s-a constatat concordanţă obţinîndu-se precizări remarcabile prin metoda dilatometrică. Prin metoda dilatometrică s-a explicat şi natura unor transformări care au loc în timpul

încălzirii cu absorbție sau cedare de energie, respectiv efect endoterm sau exoterm.

Cu ajutorul ambelor metode s-au înregistrat curbele la încălzire continuă, iar cu metoda dilatometrică s-a înregistrat adesea și răcirea continuă.

Compararea rezultatelor obținute prin aceste două metode ne-au furnizat numeroase indicații asupra transformărilor minereurilor care au loc cu variație de volum, cu absorbție sau cedare de energie, influențînd direct sau indirect desfășurarea proceselor din agregatele metalurgice.

Reproductibilitatea rezultatelor menționate arată că metodele utilizate constituie un mijloc sigur de investigație. Efectele termice sau variațiile de volum în condiții de încălzire similare sînt specifice pentru fiecare minereu și permit stabilirea tipurilor de minerale și minereuri precum și natura impurităților din ele. Analiza dilatometrică, făcută chiar cu variații sensibile de viteză la încălzire, nu schimbă alura curbelor.

Analiza dilatometrică a fost efectuată cu un dilatometru universal cu înregistrare optică construit de O. Bolgiu și N. Petrescu în laboratorul de *Materii prime* al Institutului politehnic București.

Temperatura este dată de dilatația unui etalon metalic dintr-un aliaj care nu suferă nici o transformare pînă la temperatura de 1 000°C. Dilatația lui este reversibilă și fără anomalii.

Încălzirea probei și etalonului se realizează într-un cuptor electric, iar reglarea vitezei de încălzire a cuptorului se face cu un reostat. Această viteză s-a menținut la aproximativ 5°C/min.

Probele analizate au avut diametrul de 3,5 mm, iar lungimea de 25 mm.

Analiza termică diferențială a fost efectuată cu un aparat cu înregistrare optică realizat de noi în cadrul Centrului de cercetări metalurgice.

Temperatura probei a fost măsurată cu un termocuplu Pt—PtRh legat la un milivoltmetru de clasă 0,5. Sudura termocuplului a fost introdusă în proba de studiat, citirea temperaturilor făcîndu-se cu o precizie de ± 5°C.

Urmărirea variației diferenței de temperatură dintre probă și etalon s-a făcut cu un termocuplu diferențial Pt—PtRh—Pt. Una din suduri a fost introdusă în proba de studiat, iar a doua sudură în proba etalon de nichel electrolitic recopt.

Încălzirea probei și etalonului se face într-un cuptor electric, iar reglarea vitezei de încălzire s-a realizat în mod asemănător ca în cazul analizei dilatometrice. În interpretarea diagramelor s-a ținut seamă de micile anomalii termice ale etalonului de nichel.

Fiecare epruvetă a fost confecționată fie din două plăcuțe de dimensiuni $10 \times 6 \times 3$ mm fiecare, strînse cu un fir subțire de nichel pe sudurile termocuplelor, fie din pulbere comprimată.

Firele de platină ale termocuplului diferențial au fost legate la o rezistență reglabilă între 0 și 180 Ω, prin intermediul căruia s-a făcut legătura la un galvanometru cu oglindă de sensibilitate $1{,}2 \times 10^{-9}$ A/mm/m. S-a realizat astfel sensibilitatea de reglare a amplitudinii deviației galvanometrului în limitele peliculei fotografice. Pe pelicula fotografică este

pusă la punct imaginea unei fante fine dată de fascicolul de lumină provenit de la lampă şi reflectat de oglinda galvanometrului. Cilindrul pe care este fixat filmul fotografic execută uzual o rotaţie în 260 minute, dar există posibilitatea de a varia viteza de rotaţie.

Forţa electromotoare care ia naştere datorită diferenţei de temperatură dintre probă şi etalon, depinde de transformările ce au loc în probă în timpul încălzirii şi determină devierea oglinzii galvanometrului într-un sens sau altul. Se realizează astfel înregistrarea fotografică a variaţiei diferenţei de temperatură în funcţie de timp.

Cu ajutorul unui dispozitiv de luminat se trasează ordonate care indică temperatura din sută în sută de grade, sau eventual alte temperaturi pe axa timpului.

REZULTATE EXPERIMENTALE

Au fost înregistrate curbe de dilataţie la încălzire şi răcire continuă. Pentru fiecare probă încălzirea s-a făcut în aer pînă la 1 000°C.

În figurile 1, 2, 3, 4, 5 şi 6 sînt redate curbele dilatometrice şi diagramele termice diferenţiale pentru probele de minereu de mangan cu conţinut mai important de rodocrozit.

Nu vom intra în analiza de detaliu a tuturor curbelor, ci ne vom mulţumi pentru exemplificare să interpretăm cîteva curbe dilatometrice, mai caracteristice, comparîndu-le cu diagramele termice diferenţiale prezentate în figurile 5 şi 6 pentru aceleaşi materiale.

Pe curba de dilataţie *a*, figura 1, minereu de mangan de la Nepomuceni (Vatra Dornei), care conţine Mn 25,94%; Fe 6,98%; SiO_2 19,27%; P 0,200%; S 0,61%, se observă între 20 şi 480°C intervale cu coeficienţi de dilataţie diferiţi. Acestei porţiuni a curbei îi corespund pe diagrama termică diferenţială *a*, figura 5, diverse anomalii cu mici efecte endoterme sau exoterme. În acest interval de temperatură socotim că se produce: eliminarea apei, oxidarea oxizilor inferiori, schimbări energetice în reţeaua cristalină, simultane cu schimbări în poziţia unor atomi sau ioni, schimbări probabil în parte premergătoare trecerii de la structura cristalină a carbonatului de mangan la cea a oxizilor de mangan şi în parte unor modificări depinzînd de alţi constituenţi decît carbonatul de mangan.

Începînd de la circa 485°C [1], apare o variaţie a coeficientului de dilataţie marcînd o contracţie bruscă, care se accentuează la circa 550°C. Contracţia corespunde disocierii carbonatului de mangan cu eliminarea bioxidului de carbon. Accentuarea contracţiei după 550°C o atribuim disocierii carbonatului de fier care este prezent în probă. Disocierea carbonatului de fier începe după 510°C (curba *v*, figura 13), iar viteza maximă de descompunere este la o temperatură mai mare de 550°C (curbele *v* şi *x* din figurile 13 şi 14). Are loc formarea oxidului manganos şi oxidului feros. Oxidul manganos (MnO) formează cu oxidul feros (FeO) soluţii solide [2], de compoziţie variabilă.

Reţelele romboedrice ale radocrozitului şi sideritului trec în reţelele cubice cu feţe centrate, de tip NaCl, cu parametrul $a = 4{,}431$ Å pentru

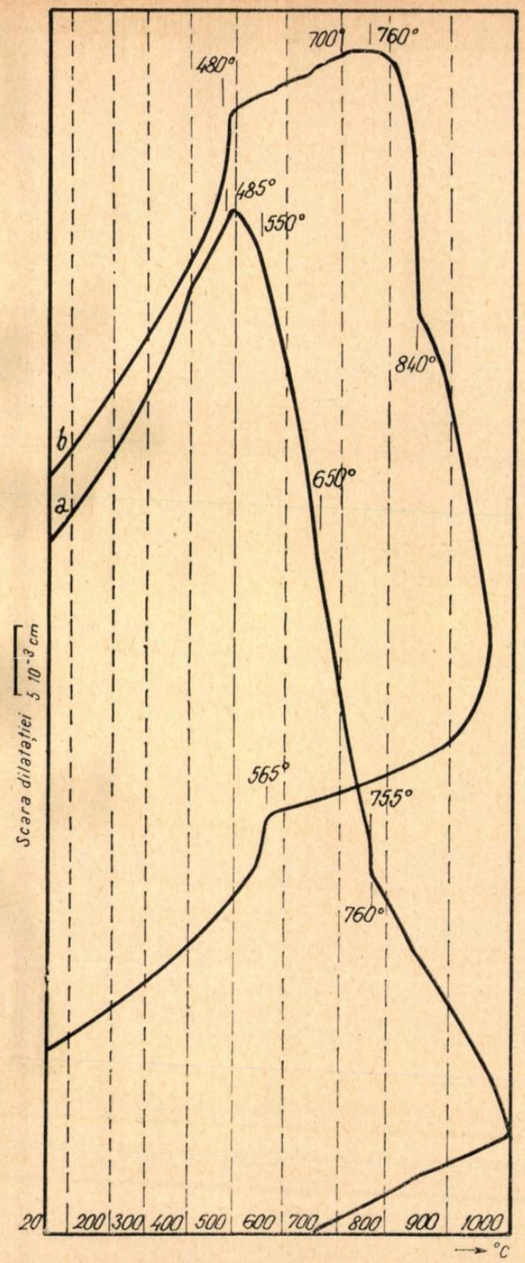


Fig. 1. — Curbe dilatometrice.

a. Carbonat de mangan de la Nepomuceni — Vatra Dornei; *b*. Carbonat de mangan de la Argestruț — Vatra Dornei.

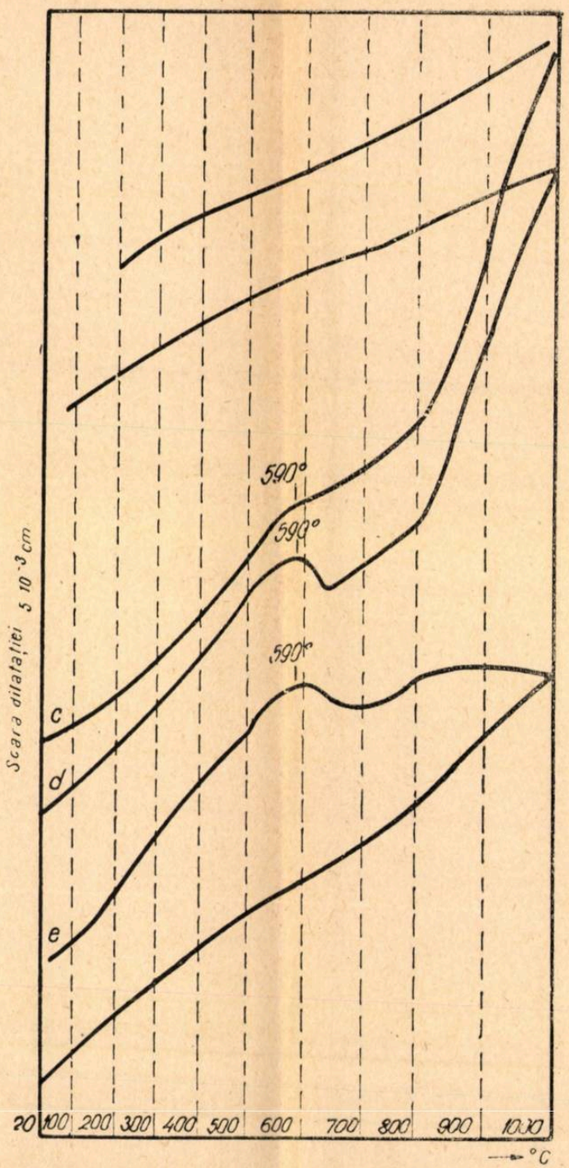


Fig. 2. — Curbe dilatometrice.

c. Carbonat de mangan — compoziție diferită de la Nepomuceni — Vatra Dornei; *d*. Carbonat de mangan în fază de oxidare de la Dealul Rusului — Vatra Dornei; *e*. Carbonat de mangan — compoziție diferită, de la Nepomuceni — Vatra Dornei.

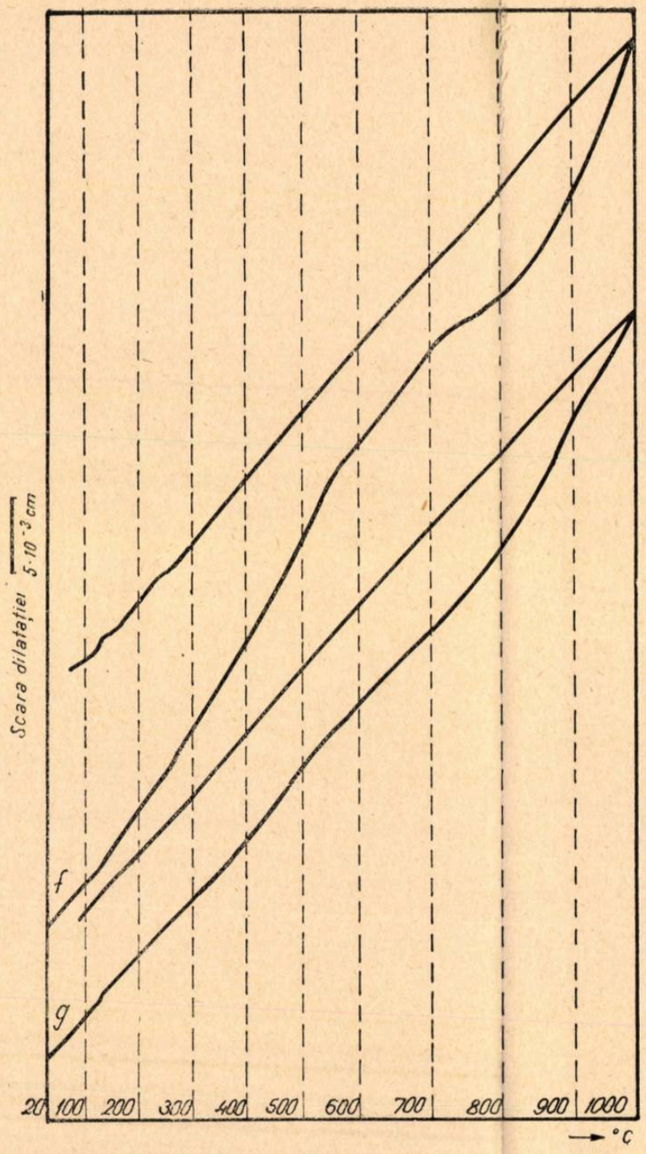


Fig. 3. — Curbe dilatometrice.

f. Carbonat de mangan cu limonit de la Delinești; *g*. Carbonat de mangan cu limonit — compoziție diferită, de la Delinești.

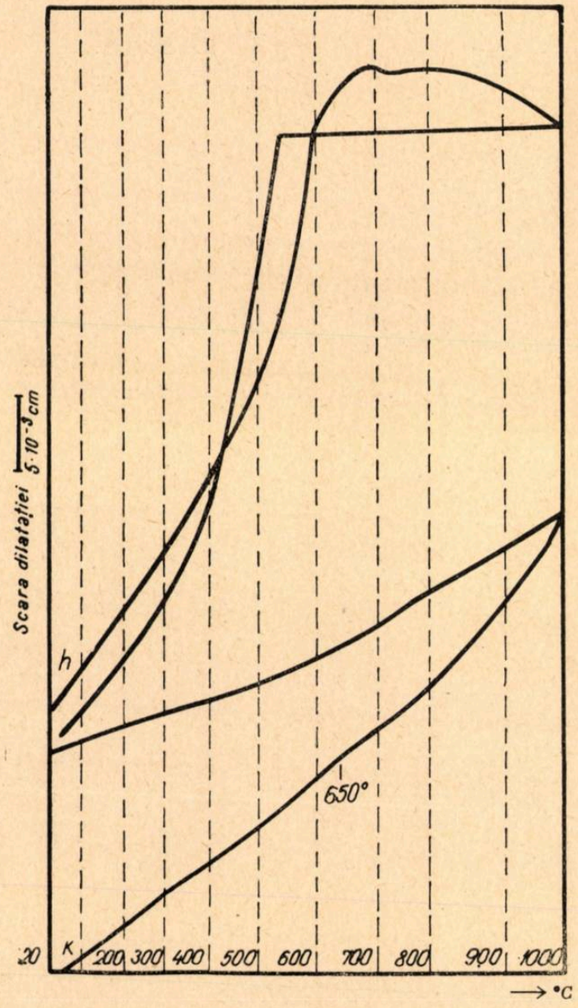
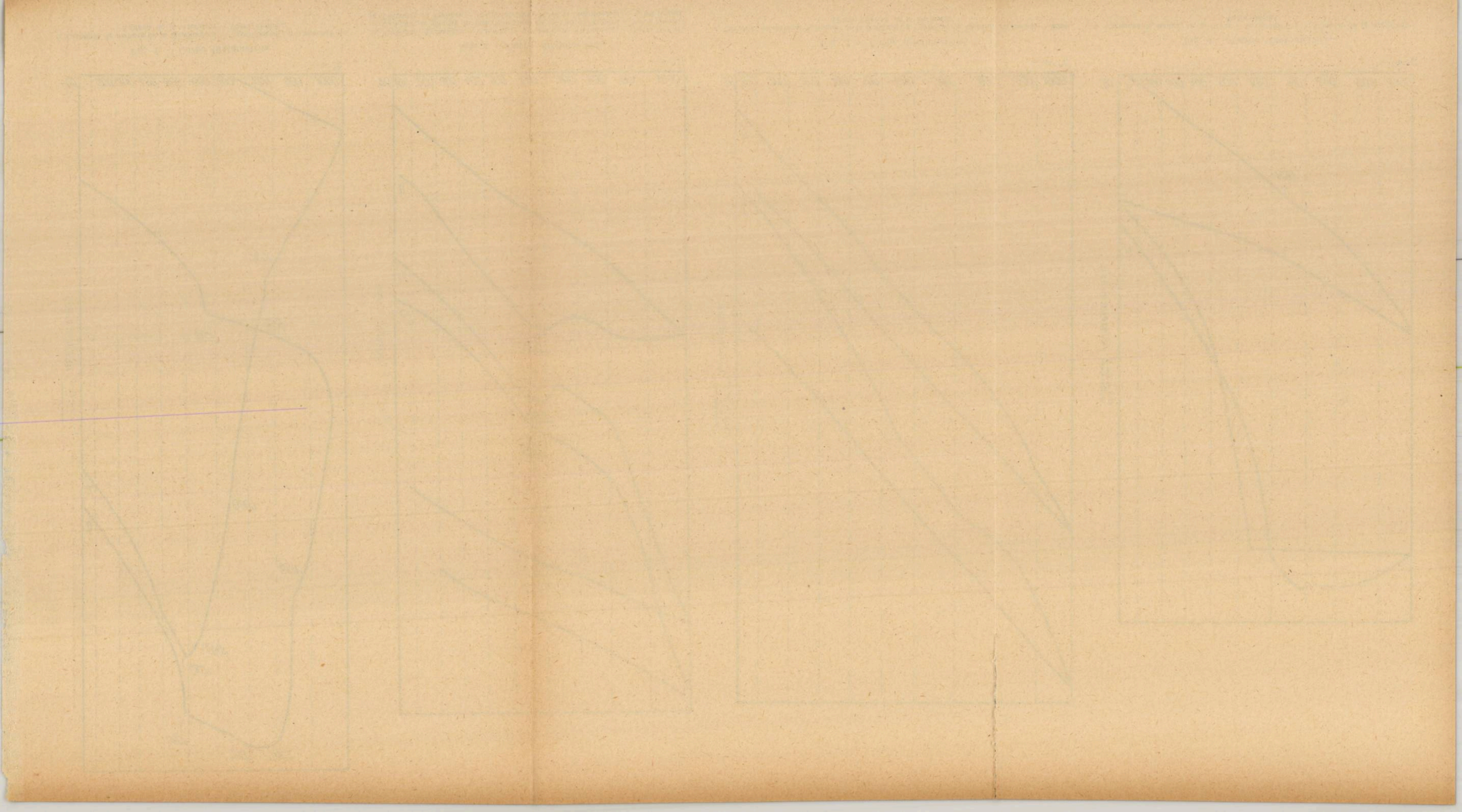


Fig. 4. — Curbe dilatometrice.

h. Carbonat de mangan de la Orata — Vatra Dornei; *k*. Rodonit de la Argestruț — Vatra Dornei.



oxidul manganos [3], iar pentru oxidul feros pur $a = 4{,}295$ Å [1]. La trecerea celor doi oxizi în soluție solidă parametrii se schimbă în funcție de proporția lor.

Descompunerea carbonatului de mangan precum și descompunerea carbonatului de fier în același timp, diferind numai prin începutul disocierii, sînt puse în evidență în analiza termică diferențială prin inflexiunile diagramei *a*, figura 5, în domeniul de temperatură 500—630°C, fiind scoasă în evidență în mod clar suprapunerea disocierii celor doi carbonați. Între 550 și 600°C bucla endotermă se accentuează avînd un minim la circa 600°C cînd s-a terminat disocierea carbonatului de fier. Bucla endotermă corespunzătoare disocierii carbonatului de mangan are minimul la 630°C.

Pe curba dilatometrică *a*, figura 1, începînd de la 650°C apare o schimbare a coeficientului de dilatație în sensul unei micșorări a contracției corespunzătoare oxidării oxidului manganos la bioxid de mangan (β—MnO_2). Volumul de 86,99 Å^3 ocupat de 4 atomi de mangan în celula elementară a oxidului manganos cub cu fețe centrate, de tip NaCl, cu $a = 4{,}431$ Å, trece într-un volum de 109,15 Å^3, ocupat de 4 atomi în rețeaua bioxidului de mangan — rețea tetragonală, de tip rutil, cu $a = 4{,}38$ Å și $c = 2{,}856$ Å [4], deci cu o creștere de volum.

Trecerea de la MnO la β—MnO_2 se face cu degajare de căldură— efect exoterm, ce apare în mod clar pe diagrama termică diferențială *a*, figura 5, începînd de la 640°C și avînd maximul la circa 680°C. Concordanța între rezultatele obținute prin cele două metode de lucru este totală.

Proba încălzită mai departe suferă la circa 755°C [1] o contracție, cînd presupunem că are loc transformarea oxidului α—Mn_2O_3—format ca produs de oxidare în timpul încălzirii la temperaturi mai coborîte —, în β—Mn_3O_4, transformare ce are loc cu scădere a volumului. Rețeaua tetragonală cu fețe centrate a α—Mn_2O_3 cu $a = 12{,}50$ Å, $c = 9{,}93$ Å [3], trece în rețeaua tetragonală cu fețe centrate a β—Mn_3O_4 cu $a = 8{,}14$ Å și $c = 9{,}24$ Å [5].

La temperatura de 760°C are loc trecerea β—MnO_2 în β—Mn_2O_3 cu o creștere de volum care micșorează coeficientul de contracție datorit procesului de sinterizare. Trecerea de la β—MnO_2 la β—Mn_2O_3 se face cu creștere de volum așa cum se vede clar în figura 7 pe curba dilatometrică a bioxidului de mangan.

Pe diagrama termică diferențială *a*, figura 5, este prezentă o mică anomalie între 740 și 760°C, care marchează efectul endoterm corespunzător transformării β—MnO_2 în β—Mn_2O_3. Efectul este mai puțin accentuat dat fiind faptul că el se află la un interval mic de temperatură de maximul efectului exoterm, situîndu-se pe panta descendentă a acestuia pe care o accentuează.

La temperatura de 970°C începe transformarea β—Mn_2O_3 în β—Mn_3O_4, cu o accentuare a contracției datorită micșorării volumului din rețea corespunzător unui ion de mangan la trecerea de la rețeaua cubică [1] a β—Mn_2O_3, cu $a = 9{,}41$ Å la rețeaua tetragonală [5] cu $a = 5{,}75$ Å, $c = 9{,}42$ Å a β—Mn_3O_4.

Pe curba de dilatație *b*, figura 1, a carbonatului de mangan de la Argestruț (Vatra Dornei)—conținînd Mn 14,45%; Fe 5,02%; SiO_2 37,10%,

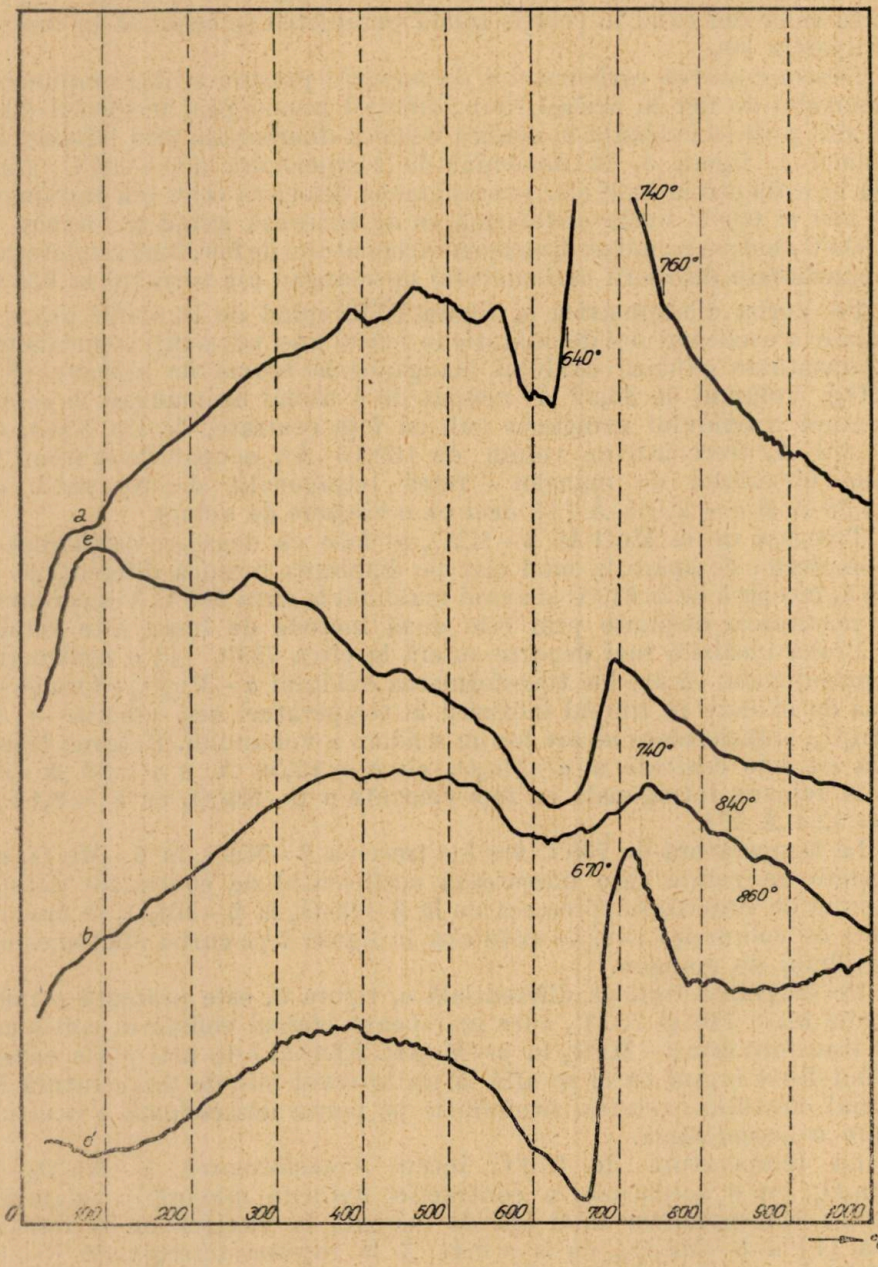


Fig. 5. — Diagrame termice diferențiale.

a. Carbonat de mangan de la Nepomuceni—Vatra Dornei ; *e*. Carbonat de mangan — compoziție diferită, de la Nepomuceni—Vatra Dornei ; *b*. Carbonat de mangan de la Argestruț—Vatra Dornei ; *d*. Carbonat de mangan în fază de oxidare de la Dealul Rusului—Vatra Dornei.

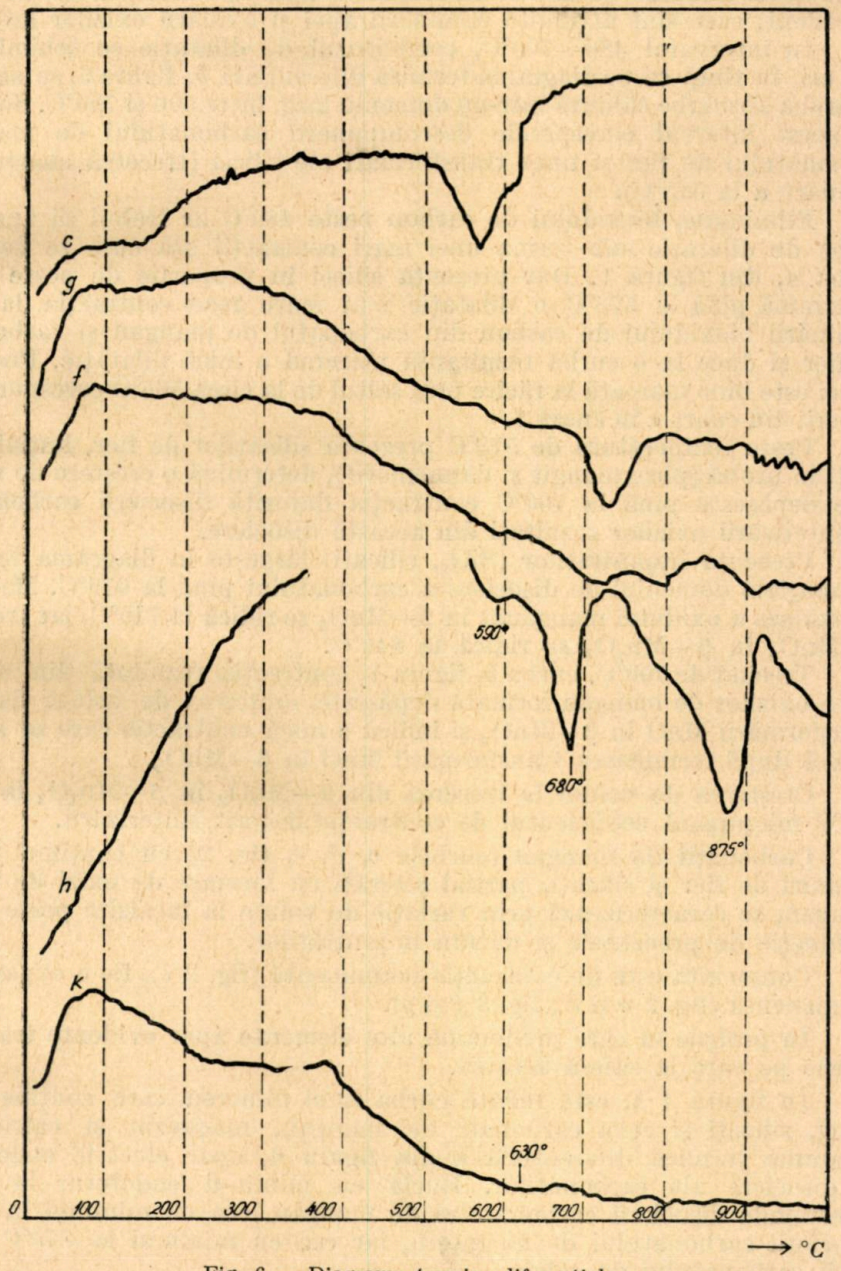


Fig. 6. — Diagrame termice diferențiale.

c. Carbonat de mangan — compoziție diferită, de la Nepomuceni; *g*. Carbonat de mangan cu limonit — compoziție diferită, de la Delinești; *f*. Carbonat de mangan cu limonit de la Delinești; *h*. Carbonat de mangan de la Orata—Vatra Dornei; *k*. Rodonit de la Argestruț—Vatra Dornei.

se observă între 20 şi 480°C aproximativ aceleaşi anomalii ca în cazul precedent, care sînt atribuite eliminării apei şi oxidării oxizilor inferiori.

În intervalul 480—700°C, coeficientul de dilataţie se schimbă de trei ori, în timp ce pe diagrama termică diferenţială *b*, figura 5, se observă că proba absoarbe căldură într-un domeniu larg, între 500 şi 700°C. Socotim că acest interval corespunde descompunerii carbonatului de mangan, carbonatului de fier şi unor transformări ale silicei (trecerea cuarţului β în cuarţ α la 573°C).

Eliminarea bioxidului de carbon peste 480°C ar trebui să apară în curba de dilataţie sub forma unei mari contracţii aşa cum se vede pe curba *a*, din figura 1. Dar prezenţa silicei în proporţie de peste 37%, determină pînă la 573°C o dilataţie mai mare decît contracţia datorită eliminării bioxidului de carbon din carbonatul de mangan şi carbonatul de fier şi duce la o curbă rezultantă marcînd o mică dilataţie. Prezenţa silicei este bine marcată la răcire prin saltul de la circa 565°C corespunzător trecerii din cuarţ α în cuarţ β.

Peste temperatura de 573°C prezenţa silicaţilor de fier, iniţial existenţi în probă (piroxmangit şi dannemorit), determină o creştere de volum care depăşeşte pînă la 700°C contracţia datorită disocierii carbonaţilor şi sinterizării oxizilor rezultaţi din această disociere.

Prezenţa impurităţilor (SiO_2, silicaţi) lărgeşte în diagrama termică diferenţială domeniul de disociere a carbonatului pînă la 670°C. Maximul de oxidare a oxidului manganos în β—MnO_2 se ridică la 740°C, iar trecerea β—MnO_2 în β—Mn_2O_3 se ridică la 840°C.

Trecînd de 700°C, curba *b*, figura 1, contracţia rezultată din sinterizarea oxizilor de mangan formată depăşeşte, creşterea de volum datorită transformării MnO în β—MnO_2 şi indică o mică contracţie care se accentuează după terminarea transformării MnO în β—MnO_2.

Creşterea de volum la trecerea din β—MnO_2 în β—Mn_2O_3 la circa 840°C micşorează coeficientul de contracţie datorit sinterizării.

Carbonaţii de mangan (curbele *c*, *d*, *e*, fig. 2) cu conţinut iniţial de oxizi de fier şi silicaţi, parţial alteraţi cu formare de oxizi de fier şi mangan, se caracterizează prin variaţie de volum la încălzire peste 590°C în funcţie de procentele şi natura impurităţilor.

Consecinţa este fie contracţie permanentă (fig. 2 *e*), fie o expansiune permanentă (fig. 2 *c* şi *d*; fig. 3 *f* şi *g*).

În probele în care predomină alte elemente apar evidente transformările pe care le suferă acestea.

În figura 4 *h*, este redată curba unui minereu care conţine mult cuarţ, silicaţi şi ceva carbonaţi de mangan, magneziu şi calciu. Pe diagrama termică diferenţială *h* din figura 6, apar efectele endoterme de disociere ale carbonaţilor. Bucla cu minimul endoterm la 590°C corespunde disocierii carbonatului de mangan, cea cu minimul la 680°C disocierii carbonatului de magneziu, iar cea cu minimul la 875°C disocierii carbonatului de calciu.

Rezultatele obţinute asupra minereurilor de mangan bogate în oxizi de mangan sînt arătate în figurile 8—12.

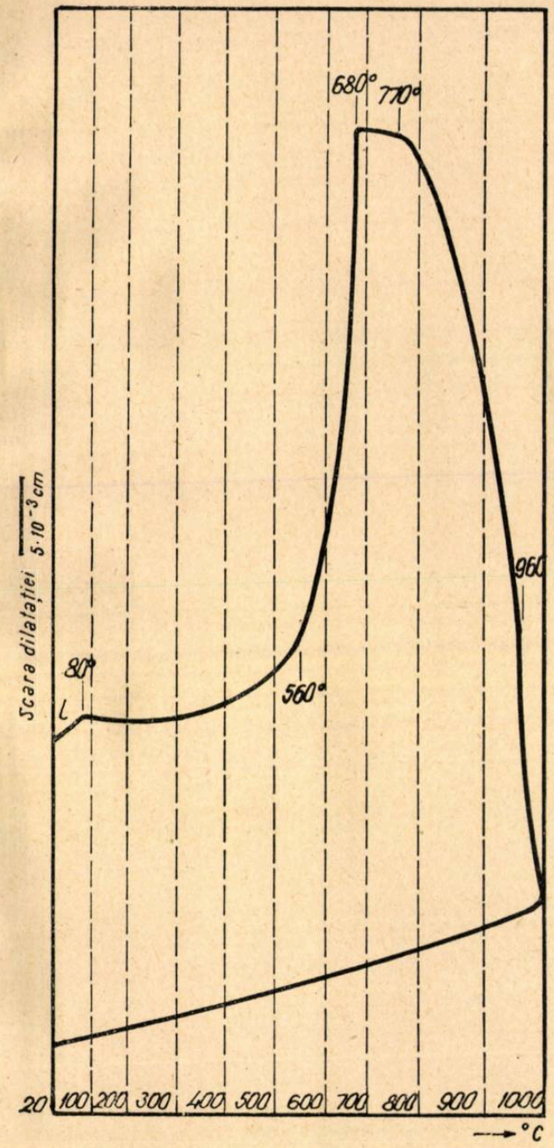


Fig. 7.— Curba dilatometrică pentru bioxid de mangan artificial.

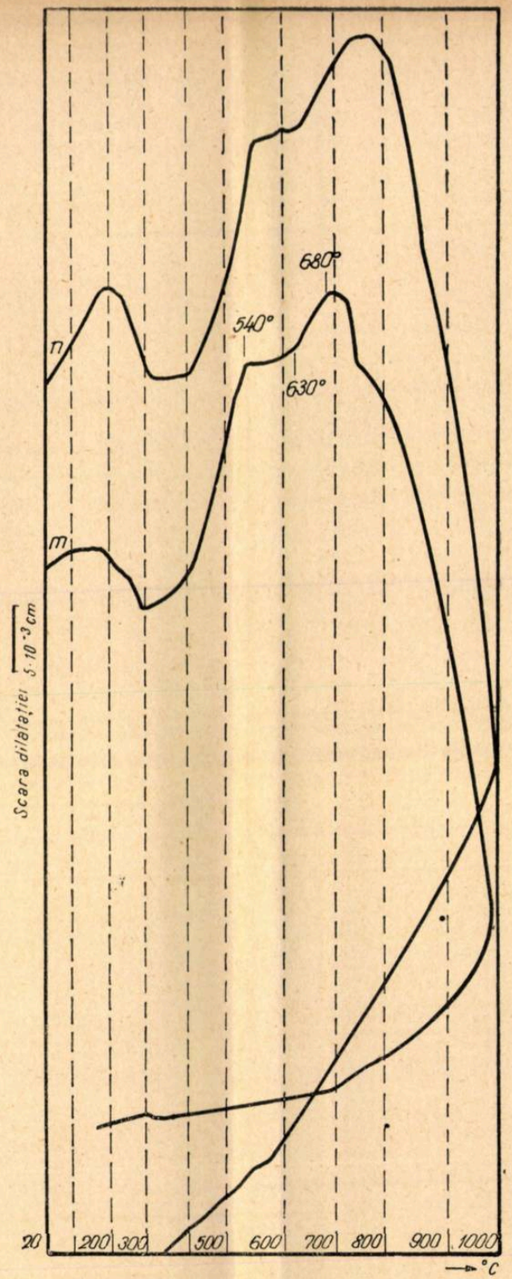


Fig. 8. — Curbe ditometrice.

m. Oxizi de mangan de la Oraia — Vatra Dornei; *n.* Oxizi de mangan. (psilomelan, piroluzit, hausmanit) din colecți laboratorului din Iacobeni.

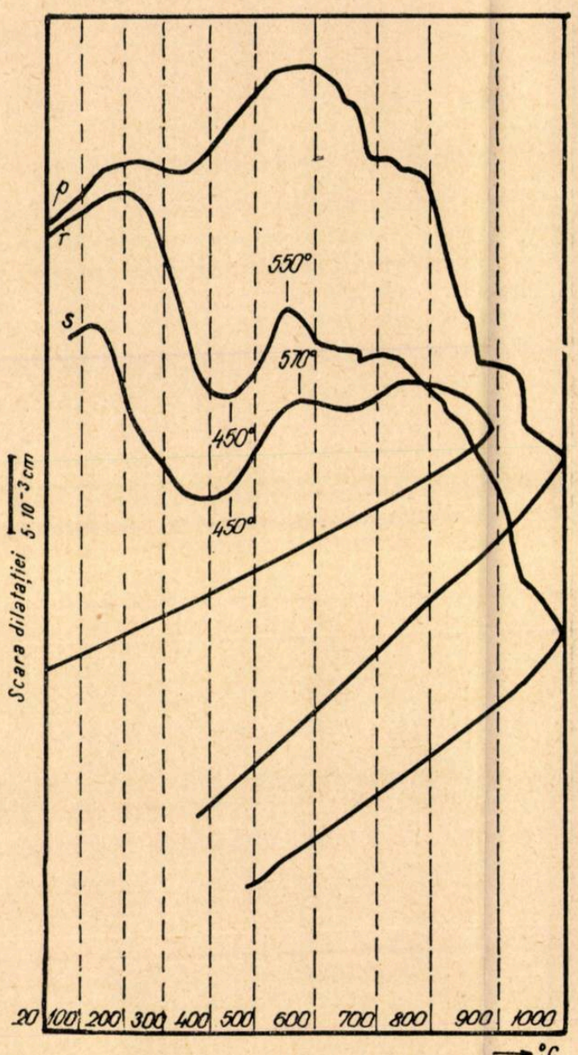


Fig. 9. — Curbe dilatometrice.

p. Oxizi de mangan (psilomelan, piroluzit) din colecția laboratorului din Iacobeni; *r.* Oxizi de mangan de la Mestecăniș—Vatra Dornei; *s.* Oxizi de mangan de la Arșița — Vatra Dornei.

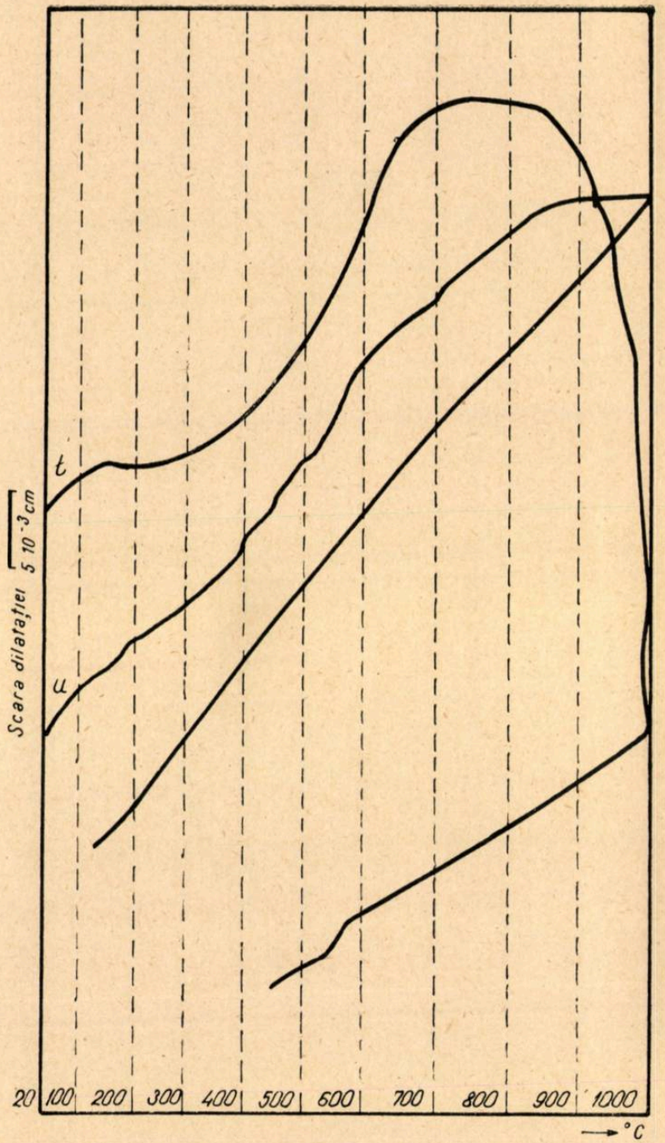
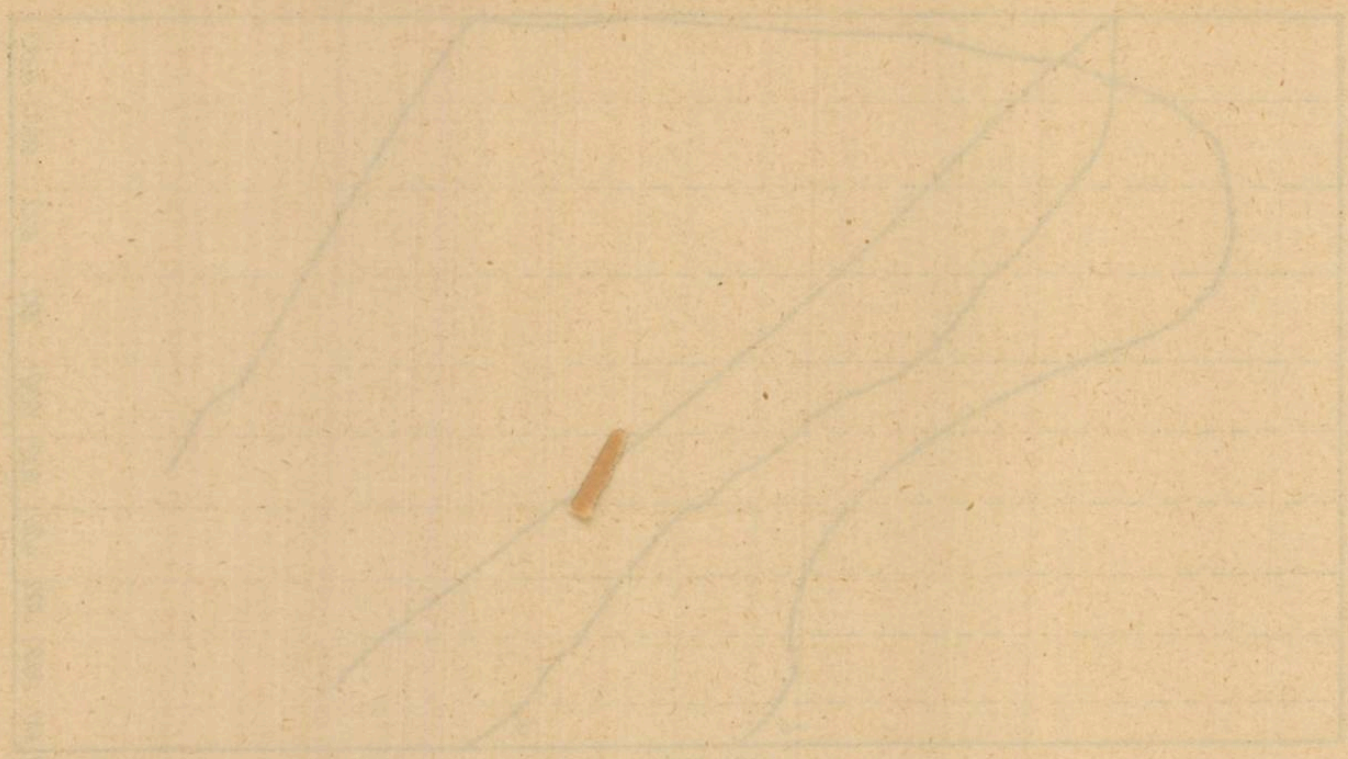


Fig. 10. — Curbe dilatometrice.

t. Oxizi de mangan de la Delinești; *u.* Oxizi de mangan — compoziție diferită, de la Delinești.



În figura 7, este redată curba de dilatație (*l*), a unei probe de bioxid de mangan artificial cu foarte puțin MnO, care pentru confecționarea probelor a fost umezit.

Începînd de la 20°C proba își mărește volumul pînă la circa 80°C. Între 80 și 300°C volumul rămîne aproape constant. Presupunem că pînă la circa 80°C are loc trecerea MnO în $\alpha-Mn_2O_3$, care este marcată pe diagrama termică diferențială (fig. 11 *l*) printr-un efect exoterm, iar pe curba de dilatație printr-o mărire rapidă de volum.

Pe diagrama *l*, din figura 11, între 80 și 280°C se remarcă efectul endoterm al eliminării apei provenite din umezirea probei și care a hidratat probabil o parte din MnO prezent. Eliminarea apei compensează dilatația probei în acest interval, cînd MnO format trece simultan în $\alpha-Mn_2O_3$ [1]. După 280°C bioxidul de mangan din probă absoarbe căldură pentru dilatație, iar la circa 370°C se produce un foarte mic efect exoterm corespunzător trecerii cantității mici de $\alpha-Mn_2O_3$ în $\beta-MnO_2$. Depășind această temperatură bioxidul de mangan, care reprezintă totalitatea probei, se dilată cu coeficienți de dilatație crescînzi pînă la circa 560°C, cînd începe trecerea în $\beta-Mn_2O_3$ care se continuă pînă la circa 680°C. Rețeaua tetragonală a $\beta-MnO_2$ trece în rețeaua cubică a $\beta-Mn_2O_3$ cu o mărire rapidă de volum. Pe diagrama termică diferențială *l*, figura 11, apare efectul endoterm corespunzător, în aceleași limite de temperatură.

În intervalul 680—770°C în care volumul probei rămîne aproape constant presupunem că se face organizarea rețelei $\beta-Mn_2O_3$, care după 770°C începe să se aglomereze prin sinterizare cu contracție apreciabilă. La temperatura de 960°C contracția se accentuează datorită trecerii de la $\beta-Mn_2O_3$ la $\beta-Mn_3O_4$. Rețeaua cubică a $\beta-Mn_2O_3$ cu $a = 9{,}41$ Å, trece în rețea tetragonală cu $a = 5{,}75$ Å, $c = 9{,}42$ Å a $\beta-Mn_3O_4$.

Pe diagrama termică diferențială apare un efect endoterm cu minimul la temperatura de 970°C.

Transformările probei de bioxid de mangan artificial studiată se regăsesc în probele de minereu cu oxizi de mangan examinate (fig. 8—12). În afară de elementele caracteristice probei de bioxid de mangan, în diagramele probelor naturale cu oxizi și oxizi hidratați apar și alte transformări datorită prezenței altor minerale. Ca exemplu citățm cazul minereului (proba *m*) cu oxid de mangan de la Orata (Vatra Dornei), care conține psilomelan, piroluzit, cuarț, calcit, piroxmangit și puțin carbonat de mangan.

Pe curba de dilatație a acestui minereu (fig. 8, *m*), se observă o creștere de volum pînă la circa 100°C, corespunzătoare oxidării MnO din psilomelan în $\alpha-Mn_2O_3$.

Peste 100°C se elimină apa din psilomelan cu o micșorare de volum pînă la circa 290°C [6]. Urmează dilatația normală a oxizilor rezultați și a celorlalte minerale prezente. Silicea (26,56% SiO_2) sub formă de cuarț liber imprimă o mărire a coeficientului de dilatație pînă la circa 540°C unde în prezența oxizilor de mangan are loc trecerea din cuarț β în cuarț α.

Între 540 și 630°C coeficientul de dilatație negativ al cuarțului și creșterea volumului datorită transformării oxizilor de mangan precum

şi dilatația pozitivă a celorlalte minerale, dau ca rezultantă o mică dilatație. După 630°C se continuă trecerea rapidă a $\beta-MnO_2$ în $\beta-Mn_2O_3$ cu o accentuată mărire de volum care imprimă o creştere sensibilă a coeficientului de dilatație pînă la 680°C. Peste 680°C, aspectul curbei de dilatație este identic, cu cele din cazul bioxidului de mangan artificial, cu unele modificări de alură datorite prezenței altor minerale.

O interpretare similară se poate da pentru proba de minereu cu oxizi de mangan redată în figurile 8, *n* şi 11, *n*.

Pe lîngă transformările amintite, pe diagramele din figurile 11 *n*, *r*, *s* şi 12 *p*, *u*, există între 840 şi 900°C un efect endoterm bine marcat datorită disocierii calcitului, disociere slab vizibilă pe curba *m*, din figura 12, cu minimul la temperatura de 880°C.

În cazul curbelor de dilatație ale minereurilor cu mai mulți oxizi redate în figurile 9 *p*, *r*, *s*; 11 *r*, *s* şi 12 *p*, se remarcă variația contracției între 150 şi 400°C corespunzătoare procentelor variate de psilomelan, la rîndul său cu procente variabile de apă. Complexitatea minereurilor este scoasă în evidență prin numeroasele anomalii în dilatație. Se manifestă destul de clar prezența cuarțului pe curbele din figura 9 *r*, *s*, prin accentuarea coeficientului de dilatație, între 450°C şi circa 550°C.

Curbele minereului de Delineşti redate în figurile 10 *t* şi 12 *t* prezintă caractere apropiate de ale celor din figurile 8 *m* şi 12 *m*. Curbele pentru minereul de Delineşti redate în figurile 10 *u* şi 12 *u* marchează prezența în procent mare a silicaților, magnetitului şi hematitului alături de psilomelan. Este edificatoare comparația cu diagramele redate în figura 16. Se remarcă, ca elemente mai deosebite, prezența apei higroscopice (bucla cu minimum la 110°C în figura 12 *u*) şi a cuarțului (figura 10 *t*) la încălzire şi mai ales răcire.

Pentru proba de rodonit de la Vatra Dornei, a fost înregistrată curba dilatometrică figura 4 *k* şi diagrama termică diferențială figura 6 *k*. Prin încălzirea în aer grupurile de inele de tetraedri (SiO_4), se depărtează unele de altele din cauza oxidării manganului, care face legătura între aceste inele [6]. Consecința este o expansiune permanentă a materialului care a fost supus la încălzire şi apoi răcit. Pe curba dilatometrică se observă o creştere mai rapidă de volum după 650°C. Presupunem că la această temperatură are loc transformarea $\beta-MnO_2$ format în $\beta-Mn_2O_3$, care are loc cu o mărire a volumului rețelei. Analiza termică diferențială arată efectul exoterm de oxidare a manganului la piroluzit începînd la temperaturi sub 50°C, ceea ce demonstrează oxidabilitatea uşoară în aer a rodomitului [6]. În continuare diagrama termică diferențială păstrează alura diagramei bioxidului de mangan însă marcînd foarte slab efectul endoterm cu minimul la circa 630°C, corespunzător trecerii $\beta-MnO_2$ în $\beta-Mn_2O_3$.

Rezultatele cercetării minereurilor de fier pe probe de la Teliuc, Ghelar şi Ocna de Fier sînt redate pe curbele din figurile 13 *v*, 14 *x*, 15 *v* şi *x*, 16 şi 17.

În figura 13 *v* este reprezentată curba dilatometrică a unei probe de siderită de Teliuc, care conține : Fe 35,33%; Mn 3,02%; SiO_2 6,90%;

P 0,26%; S 0,24%; MgO 4,38%; Al_2O_3 3,22%. În intervalul 20—500°C proba se dilată cu coeficient crescînd ca și cînd forțele de legare ale atomilor în rețea ar scădea în faza premergătoare disocierii, ceea ce considerăm

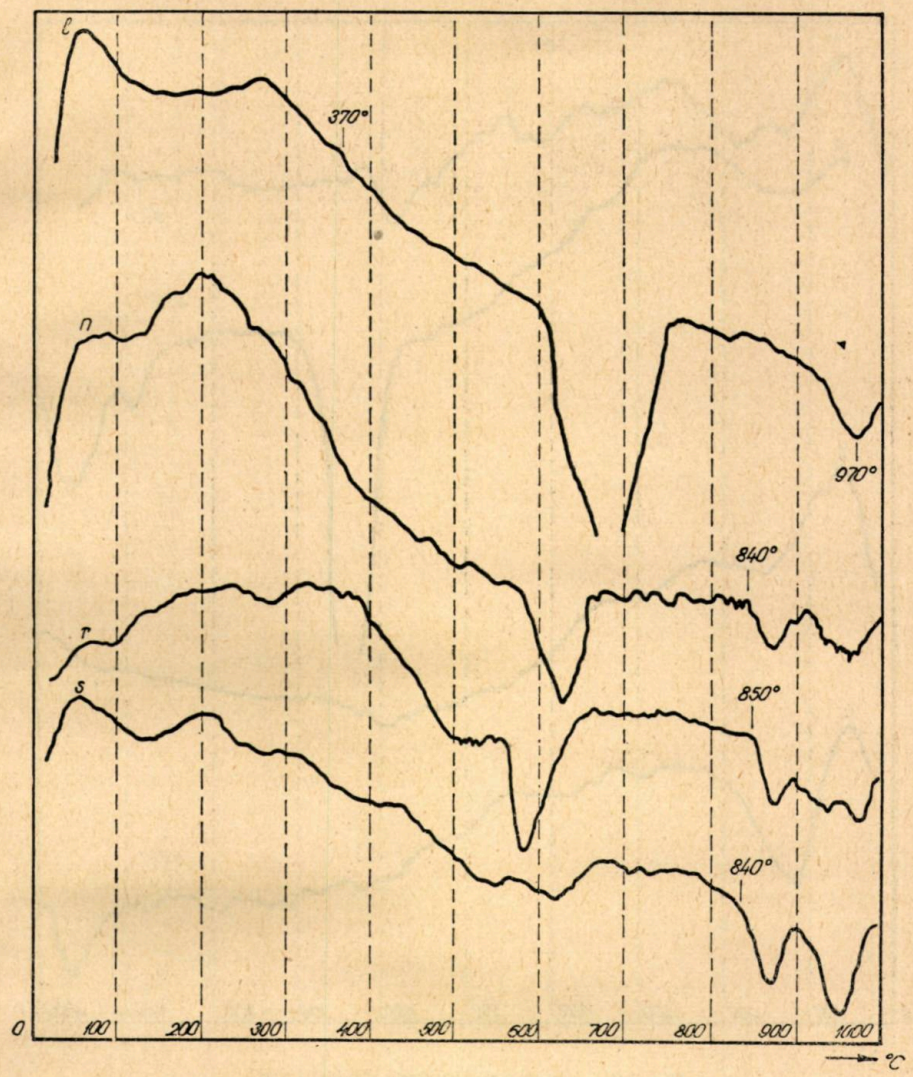


Fig. 11. — Diagrame termice diferențiale.

l. Bioxid de mangan artificial; *n*. Oxizi de mangan (psilomelan piroluzit, hausmanit) din colecția laboratorului din Iacobeni; *r*. Oxizi de mangan de la Mestecăniș — Vatra Dornei; *s*. Oxizi de mangan de la Arșița — Vatra Dornei.

plauzibil. La 520°C are loc o variație bruscă a coeficientului de dilatație în sensul unei contracții puternice corespunzătoare eliminării bioxidului de carbon rezultat din disocierea carbonatului de fier.

După 570°C proba se contractă cu coeficienți diferiți, marcînd variațiile parametrilor rețelei, corespunzătoare transformărilor ce au loc în timpul încălzirii. S. T. Rostovțev [7] arată că trecerea prin diverse

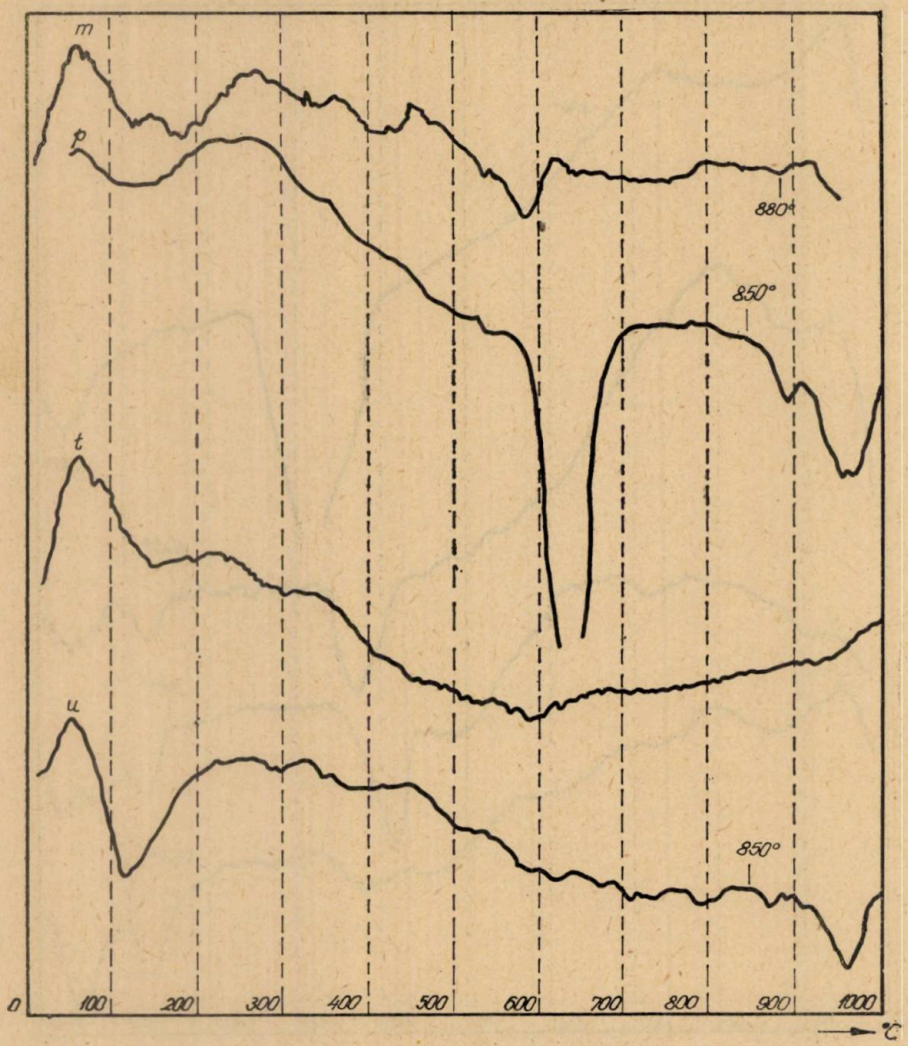


Fig. 12. — Diagrame termice diferențiale.

m. Oxizi de mangan de la Orata – Vatra Dornei ; *p*. Oxizi de mangan (psilomelan, piroluzit) din colecția laboratorului din Iacobeni ; *t*. Oxizi de mangan de la Delinești ; *u*. Oxizi de mangan – compoziție diferită, de la Delinești.

faze de oxidare a oxidului feros (FeO) se face cu variații de volum. Variația la trecerea dintr-o fază în alta este sensibilă. La trecerea de la FeO la magnetit 18 celule de FeO conținînd 64 atomi de fier au un volum total

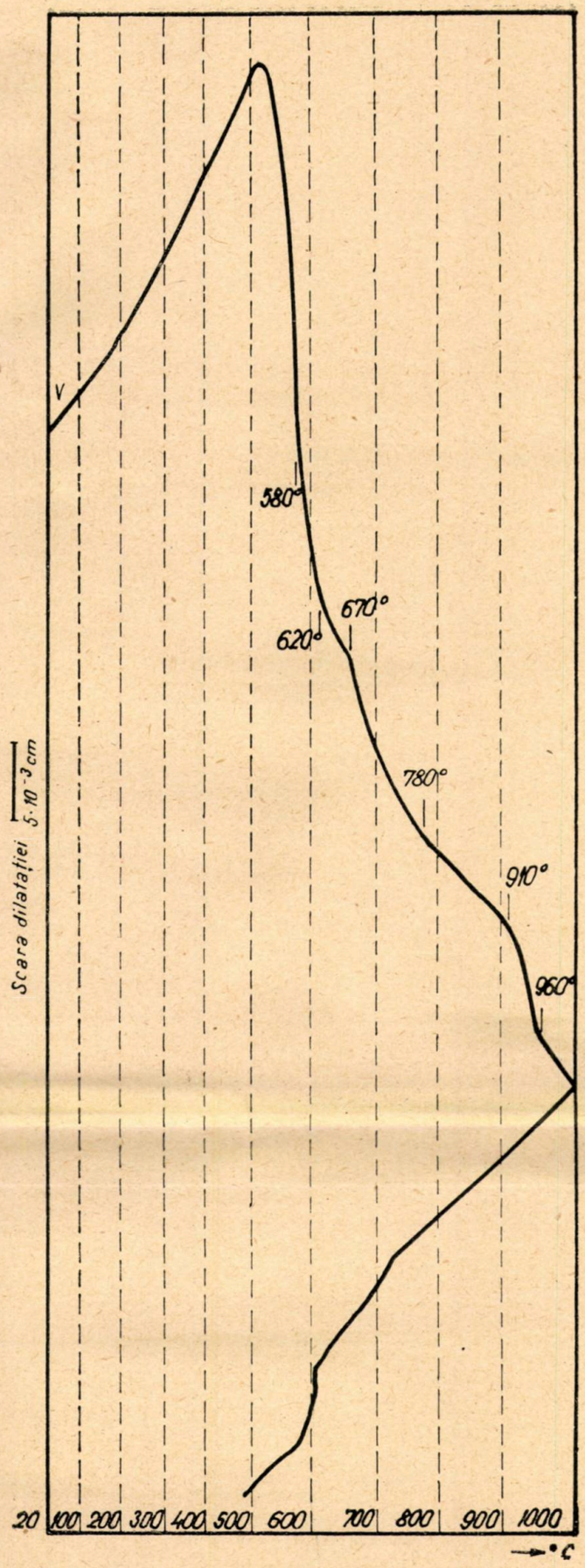


Fig. 13. — Curba dilatometrică pentru siderit de Teliuc.

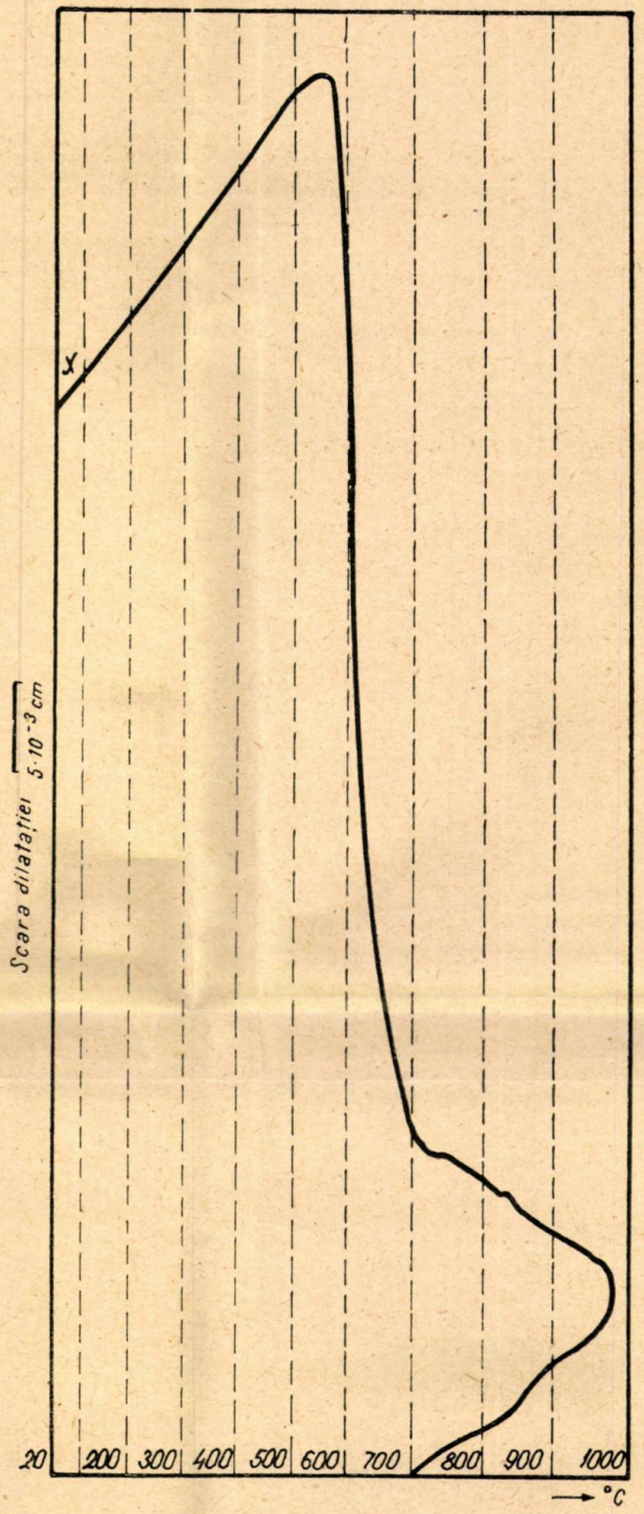


Fig. 14. — Curba dilatometrică pentru siderit de Ghelar.

de 1 403 Å^3 și trec în $2\frac{2}{3}$ celule de Fe_3O_4 cu un volum total de 1 588 Å^3.

Oxidarea oxidului feros în magnetit este legată de trecerea rețelei, de tip NaCl, a oxidului feros (FeO) în rețea de tip rutil a magnetitului (Fe_3O_4). Transformarea începe la circa 580°C terminîndu-se la temperatura de 620°C, ceea ce este evident pe curba dilatometrică prin micșorarea coeficientului de contracție, care marchează o transformare cu creștere de volum.

Oxidarea oxidului feros la magnetit este pusă în evidență și pe diagrama termică diferențială (fig. 15 *v*) prin efectul exoterm marcat după 590°C cu maximum de viteză la 610°C. Efectul exoterm se continuă atingînd maximul la temperatura de 640°C, corespunzînd trecerii Fe_3O_4 în Fe_2O_3.

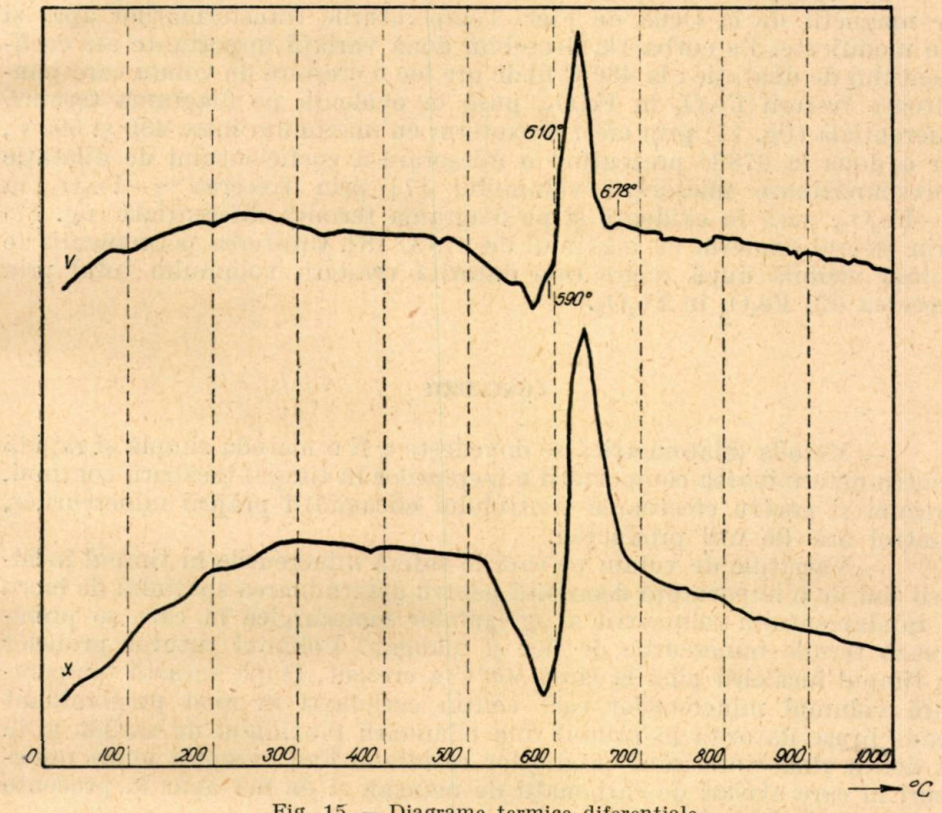


Fig. 15. — Diagrame termice diferențiale.

v. Siderit de Teliuc; *x*. Siderit de Ghelar.

Pe curba dilatometrică după 620°C apare o scădere mai accentuată a coeficientului de contracție corespunzătoare creșterii volumului la trecerea din Fe_3O_4 în Fe_2O_3. Noua fază apărută suferă, după datele din lite-

ratură [8], o transformare la temperatura de 678°C. Transformarea este pusă în evidenţă pe curba dilatometrică la 670°C prin creşterea coeficientului de contracţie corespunzătoare probabil unei micşorări a volumului reţelei. Pe diagrama termică diferenţială transformarea se regăseşte la circa 678°C. Pe curba de dilataţie se mai observă o mică anomalie la 780°C şi două anomalii mai însemnate la 910 şi 960°C. Semnificaţia acestor anomalii nu o putem preciza. Sînt remarcabile şi anomaliile de la răcire la temperaturile de 720 şi 600°C, a căror interpretare este de asemenea nelămurită pe baza cercetărilor de pînă acum.

Interpretarea diagramelor sideritului de Ghelar este analogă. Semnalăm că descompunerea carbonatului este marcată mai puternic. Violenţa transformărilor ulterioare pe diagrama termică diferenţială (fig. 15x) face imposibilă separarea lor în etape.

În figura 16 este prezentată curba dilatometrică pentru proba (z) de magnetit de la Ocna de Fier. Temperaturile transformărilor apar şi ele modificate. Pe curba 16, deosebim două variaţii importante ale coeficientului de dilataţie : la 460°C unde are loc o creştere de volum corespunzătoare trecerii Fe_3O_4 în Fe_2O_3, pusă în evidenţă pe diagrama termică diferenţială (fig. 17) prin efectul exoterm cu maximum între 430 şi 500°C, iar a doua la 678°C prezentînd o micşorare a coeficientului de dilataţie corespunzătoare micşorării volumului [7] prin trecerea $\gamma-Fe_2O_3$ în $\alpha-Fe_2O_3$, pusă în evidenţă şi pe diagrama termică diferenţială (fig. 17) prin efectul exoterm cu maximul de 678°C [8]. Creşterea permanentă de volum vizibilă după răcire este datorită creşterii volumului total prin trecerea din Fe_3O_4 în Fe_2O_3.

CONCLUZII

— Metoda dilatometrică se dovedeşte a fi o metodă simplă şi rapidă pentru determinarea comportării minereurilor în timpul încălzirii continui, precum şi pentru efectuarea controlului eficacităţii prăjirii minereurilor, control atît de util producţiei.

— Variaţiile de volum pe care le suferă minereurile în timpul încălzirii sînt de o importanţă deosebită pentru determinarea spaţiului de lucru şi randamentului volumetric al agregatelor metalurgice în care se prelucrează termic minereurile de fier şi mangan. Volumul tuturor probelor în timpul încălzirii pînă la circa 500°C a crescut. După această temperatură volumul minereurilor care conţin carbonaţi în mod predominant scade brusc datorită în primul rînd eliminării bioxidului de carbon şi în al doilea rînd sinterizării produşilor rezultaţi. Fac excepţie unele minereuri în care alături de carbonaţii de mangan şi de fier apar în procente mai mari şi alte minerale.

Minereurile în care predomină oxizii de mangan îşi măresc volumul în continuare pînă la circa 650°C, după care urmează o scădere a volumului avînd ca rezultat o contracţie permanentă a produselor. Minereurile care conţin în mod predominant oxizi de fier şi silicaţi cu fier şi mangan îşi măresc volumul continuu avînd ca rezultat final o expansiune permanentă.

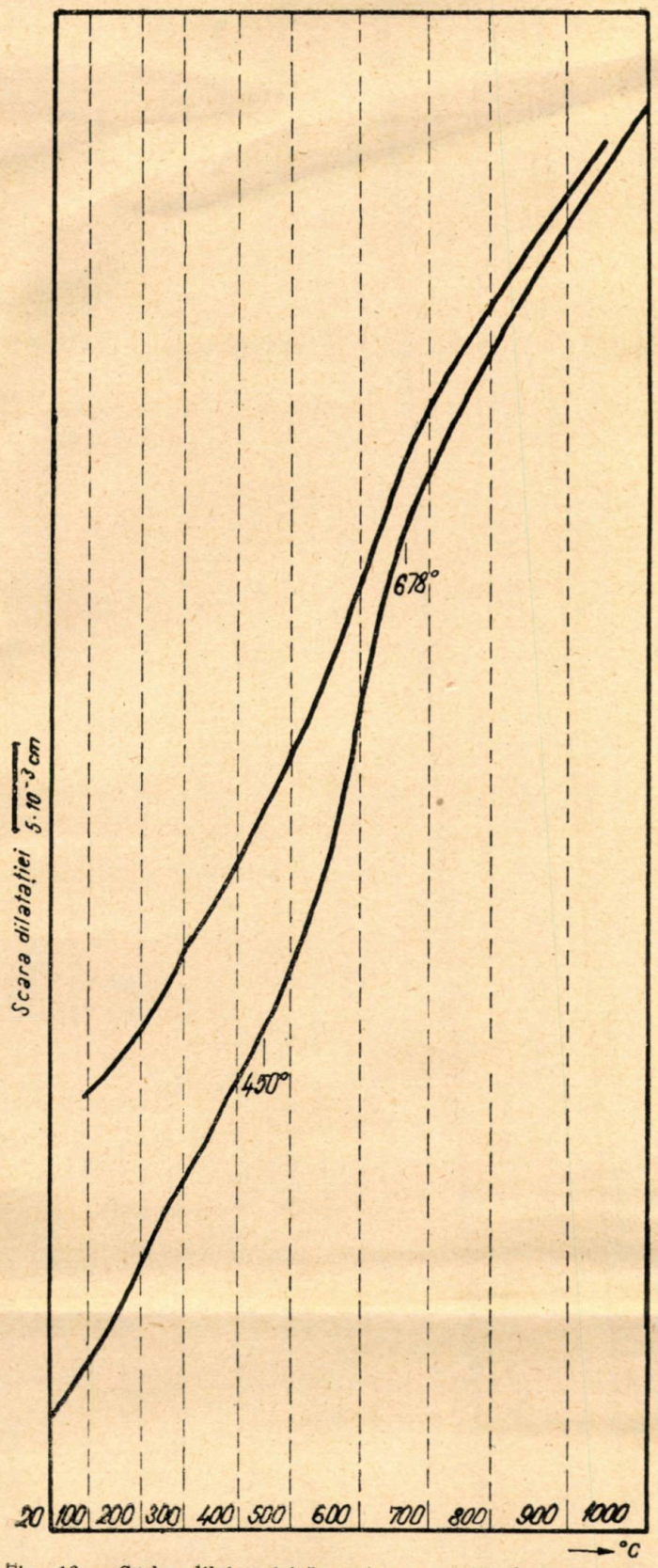


Fig. 16. — Curba dilatometrică pentru magnetit de la Ocna de Fier.

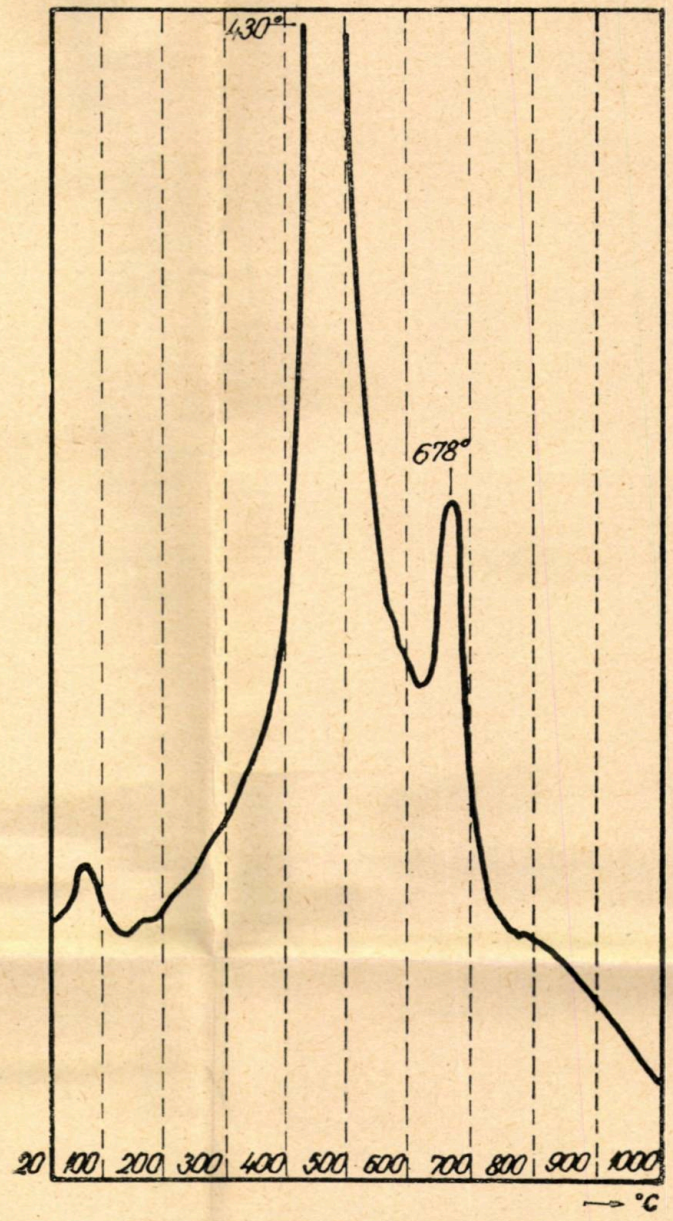


Fig. 17. — Diagrama termică diferențială pentru magnetit de la Ocna de Fier.

— Transformările care au loc sînt însoțite de absorbție sau degajare de căldură. Disocierea carbonaților și oxizilor au loc cu absorbție de căldură. Pentru minereul cu carbonat de fier minimul endoterm se află la circa 580°C, pentru minereul cu carbonat de mangan la circa. 630°C, iar pentru minereul cu oxizi de mangan între 580—680°C. Oxidarea oxizilor rezultați la disocierea carbonatului de fier și carbonatului de mangan are loc în domeniul în care curba dilatometrică indică în ansamblu o reducere sensibilă a volumului. Maximul exoterm pentru oxidul manganos rezultat din disocierea rodocrozitului se află la circa 700°C, pentru oxidul feros rezultat din disocierea siderítului la 540°C, iar pentru oxidarea magnetitului la circa 480°C.

Primită la redacție la data de 1 martie 1960.

ИЗУЧЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ РУД МАРГАНЦА, ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА ИЗ РНР ВО ВРЕМЯ НАГРЕВАНИЯ

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе указаны превращения, которые претерпеьают во время непрерывного нагревания некоторые марганцевые, железо-марганцевые и железные руды.

Метод исследования, использованный автором, состоит в дилатометрическом анализе и в сравнении результатов с результатами термодифференциального анализа. Этими двумя методами были установлены точки превращений различных минералов, которые входят в состав руды. Указываются интервалы температур, при которых происходят превращения с изменением объема, причем уточняются минералы, благодаря которым происходят эти изменения.

Во время нагревания приблизительно до 500°C происходит превращение, которое в конечном итоге приводит к увеличению объема. Приблизительно после 500°C происходит диссоциация родохрозита и сидерита, которая приводит к резкому уменьшению объема руды. Затем следует окисление закисей железа и марганца; происходящее при этом увеличение объема не компенсирует уменьшение объема из-за спекания продуктов диссоциации. Вообще ход кривой показывает постоянное понижение объема и, как конечный результат, постоянную усадку. Исключение составляют руды, которые содержат большие количества магнетита, силикатов с содержанием железа, силикатов с содержанием марганца, которые во время нагрева постоянно увеличиваются в объеме и как результат — постоянное расширение благодаря увеличению общего объема превращения Fe_3O_4 в Fe_2O_3 и окислению марганца и железа в силикатах.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Дилатометрические кривые: *a*) Карбонат марганца из Непомучени — Ватра Дорней. *b*) Карбонат марганца из Арджеструц — Ватра Дорней.

Рис. 2. — Дилатометрические кривые: *c*) Карбонат марганца — различный состав – из Непомучени — Ватра Дорней. *d*) Карбонат марганца в фазе окисления из Дялул-Русулуй — Ватра Дорней. *e*) Карбонат марганца — различный состав — из Непомучени — Ватра Дорней.

Рис. 3. — Дилатометрические кривые: *f*) Карбонат марганца с лимонитом из Делинешти. *g*) Карбонат марганца с лимонитом — различный состав – из Делинешти.

Рис. 4. — Дилатометрические кривые: *h*) Карбонат марганца из Ората — Ватра Дорней. *k*) Родонит из Арджеструца — Ватра Дорней.

Рис. 5. — Термодифференциальные диаграммы: *a*) Карбонат марганца из Непомучени — Ватра Дорней *e*) Карбонат марганца — различный состав — из Непомучени — Ватра Дорней. *b*) Карбонат марганца из Арджеструца — Ватра Дорней. *d*) Карбонат марганца в фазе окисления из Дялул Русулуй — Ватра Дорней.

Рис. 6. — Термодифференциальные диаграммы *c*) Карбонат марганца — различный состав – из Непомучени.

Рис. 7. — Дилатометрическая кривая для искусственной двуокиси марганца. *g*) Карбонат марганца с лимонитом — различный состав – из Делинешти. *f*) Карбонат марганца с лимонитом — из Делинешти. *h*) Карбонат марганца из Ората — Ватра Дорней. *k*) Родонит из Арджеструц — Ватра Дорней.

Рис. 8. — Дилатометрические кривые: *m*) Окись марганца из Ората — Ватра Дорней. *n*) Окись марганца (псиломелан, пиролюзит, гаусманит) из коллекции лаборатории в Якобени.

Рис. 9. — Дилатометрические кривые: *p*) Окись марганца (псиломелон, пиролюзит) из коллекции лаборатории в Якобени. *r*) Окись марганца из Местекэниш — Ватра Дорней. *s*) Окись марганца из Аршица — Ватра Дорней.

Рис. 10. — Дилатометрические кривые: *t*) Окись марганца из Делинешти. *u*) Окись марганца — различный состав — из Делинешти.

Рис. 11. — Термодифференциальные диаграммы: *l*) Искусственная двуокись марганца. *n*) Окись марганца (псиломелан, пиролюзит, гаусманит) из коллекции лаборатории в Якобени. *r*) Окись марганца из Местекэниш — Ватра Дорней. *s*) Окись марганца из Аршица — Ватра Дорней.

Рис. 12. — Термодифференциальные диаграммы: *m*) Окись марганца из Ората— Ватра Дорней. *p*) Окись марганца (псиломелан, пиролюзит) из коллекции лаборатории в Якобени. *t*) Окись марганца из Делинешти. *u*) Окись марганца — различный состав — из Делинешти.

Рис. 13. — Дилатометрическая кривая для сидерита из Телюк.

Рис. 14. — Дилатометрическая кривая для сидерита из Гелар.

Рис. 15. — Термодифференциальные диаграммы: *v*) Сидерит из Телюк. *x*) Сидерит из Гелар.

Рис. 16. — Дилатометрическая кривая для магнетита из Окна де Фиер:

Рис. 17. — Термодифференциальная диаграмма для магнетита из Окна де Фиер.

ÉTUDE DES TRANSFORMATIONS, PENDANT L'ÉCHAUFFEMENT, DES MINERAIS DE MANGANÈSE, FER-MANGANÈSE ET FER DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

RÉSUMÉ

Dans le présent travail sont indiquées les transformations subies par certains minerais de manganèse, fer-manganèse et fer pendant l'échauffement continu.

La méthode utilisée par les auteurs dans leurs recherches est l'analyse dilatométrique, dont les résultats ont été interprétés par rapport à l'analyse thermique différentielle. Ces deux méthodes ont permis d'établir les points de transformation des différentes substances minérales qui font partie d'un minerai. On indique les domaines de température où se passent les transformations à variations de volume, en précisant les minéraux qui déterminent ces variations.

Pendant l'échauffement jusqu'à environ 500°C on constate des transformations qui entraînent finalement une augmentation du volume. Au-delà de 500°C environ, se produit la dissociation de la rhodocrosite et de la sidérite qui détermine une brusque diminution de volume du minerai.

Suit l'oxydation de l'oxyde ferreux et de l'oxyde manganeux, dont l'augmentation de volume ne compense pas la diminution due au frittage des produits de dissociation. En général, l'allure de la courbe indique une diminution continue du volume dont le résultat final est une contraction permanente.

Font exception les minerais qui contiennent de grandes teneurs en magnétite, silicates avec du fer et silicates avec du manganèse, dont l'augmentation de volume est permanente pendant l'échauffement. Ce phénomène entraîne une expansion permanente due à l'augmentation du volume total, par la transformation du Fe_3O_4 en Fe_2O_3 et l'oxydation du manganèse et du fer des silicates.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Courbes dilatométriques : *a*. Carbonate de manganèse provenant de Nepomuceni, Vatra Dornei. *b*. Carbonate de manganèse provenant de Argestruț, Vatra Dornei.

Fig. 2. — Courbes dilatométriques : *c*. Carbonate de manganèse — composition variée — provenant de Nepomuceni, Vatra Dornei. *d*. Carbonate de manganèse, en phase d'oxydation, provenant de Dealul Rușului, Vatra Dornei. *e*. Carbonate de manganèse — composition variée — provenant de Nepomuceni, Vatra Dornei.

Fig. 3. — Courbes dilatométriques : *f*. Carbonate de manganèse à limonite, provenant de Delinești. *g*. Carbonate de manganèse à limonite — composition variée — provenant de Delinești.

Fig. 4. — Courbes dilatométriques : *h*. Carbonate de manganèse de Orata, Vatra Dornei. *k*. Rhodonite provenant d'Argestruț, Vatra Dornei.

Fig. 5. — Diagrammes thermiques différentiels. *a*. Carbonate de manganèse provenant de Nepomuceni, Vatra Dornei. *e*. Carbonate de manganèse — composition variée — provenant de Nepomuceni, Vatra Dornei. *b*. Carbonate de manganèse provenant d'Argestruț, Vatra Dornei. *d*. Carbonate de manganèse en phase d'oyxdation provenant de Dealul Rușului, Vatra Dornei.

Fig. 6. — Diagrammes thermiques différentiels : *c*. Carbonate de manganèse — composition variée — de Nepomuceni. *g*. Carbonate de manganèse à limonite — composition variée — de Delinești. *f*. Carbonate de manganèse à limonite de Delinești. *h*. Carbonate de manganèse provenant d'Orata, Vatra Dornei. *k*. Rhodonite provenant d'Argestruț, Vatra Dornei.

Fig. 7. — Courbe dilatométrique du bioxyde de manganèse artificiel.

Fig. 8. — Courbes dilatométriques : *m*. Oxydes de manganèse d'Orata, Vatra Dornei. *n*. Oxydes de manganèse (psilomélane, pyrolusite, hausmanite) de la collection du laboratoire de Iacobeni.

Fig. 9. — Courbes dilatométriques. *p*. Oxydes de manganèse (psilomélane, pyrolusite) de la collection du laboratoire de Iacobeni. *r*. Oxydes de manganèse de Mestecăniș, Vatra Dornei. *s*. Oxydes de manganèse de Arșița, Vatra Dornei.

Fig. 10. — Courbes dilatométriques : *t.* Oxydes de manganèse de Delineşti. *u.* Oxydes de manganèse — composition variée — de Delineşti.

Fig. 11. — Diagrammes thermiques différentiels : *l.* Bioxyde de manganèse artificiel. *n.* Oxydes de manganèse (psilomélane, pyrolusite, hausmanite) de la collection du laboratoire de Iacobeni. *r.* Oxydes de manganèse de Mestecăniş, Vatra Dornei. *s.* Oxydes de manganèse de Arşiţa, Vatra Dornei.

Fig. 12. — Diagrammes thermiques différentiels : *m.* Oxydes de manganèse d'Orata, Vatra Dornei. *p.* Oxydes de manganèse (psilomélane, pyrolusite) de la collection du laboratoire de Iacobeni. *t.* Oxydes de manganèse de Delineşti. *u.* Oxydes de manganèse — composition variée — de Delineşti.

Fig. 13. — Courbe dilatométrique pour sidérite de Teliuc.

Fig. 14. — Courbe dilatométrique pour sidérite de Ghelar.

Fig. 15. — Diagrammes thermiques différentiels : *v.* Sidérite de Teliuc. *x.* Sidérite de Ghelar.

Fig. 16. — Courbe dilatométrique pour magnétite de Ocna de Fier.

Fig. 17. — Diagramme thermique différentiel pour magnétite de Ocna de Fier.

BIBLIOGRAFIE

1. Е. Я. Роде, *Кислородные соединения марганца*. Издат. Академии Наук СССР Москва, 7 — 192, 244—265 (1952).
2. V. Montoro, Gazz. Chim. Ital., *70*, 145, 150 (1940).
3. M. Le Blanc, G. Wehner, Z. phys. Chem., (A), *168*, 59 (1934).
4. A. Ferrari, Atti Reale Acad. Naz. Dei Lincei, *3*, 224 (1926).
5. G. Aminoff, Z. Kryst., *64*, 475 (1926).
6. A. G. Betehtin, *Curs de mineralogie*. Ed. tehnică, Bucureşti, 1953, 272.
7. S. T. Rostovtev, *Teoria proceselor metalurgice*. Ed. tehnică, Bucureşti, 1959, 215—236.
8. A. M. Winchell, *The Microscopic Characters of Artificial Inorganic Solid Substances of Artificial Minerals*. Ed. John Wiley & Sons, Inc. London, 1931, 189.

В. И. ЛАКОМСКИЙ, В. И. ЯВОЙСКИЙ, *Газы в чугунах* (Gazele în fonte). Государственное издательство технической литературы УССР, Киев, 1959.

Gazele în fonte sînt studiate mult mai puţin decît în oţeluri.

Se ştie că de influenţa gazelor sînt legate multe defecte, care au fost observate la piesele turnate din fontă (retasuri, porozităţi, crăpături la cald şi la rece, fenomenul de albire, transmiterea anumitor proprietăţi de la fontele brute la cele retopite etc.).

Îmbunătăţirea calităţii fontelor nu poate fi concepută, fără studiul amănunţit al influenţei gazelor asupra structurii şi proprietăţilor fizico-mecanice ale fontelor, aşa cum s-a făcut în cazul oţelului. Se ştie că studiul problemelor gazelor în oţeluri a contribuit la găsirea unor metode efective de elaborare a unor oţeluri de calitate, ca de exemplu, vidarea oţelului în oală, turnare sub vid şi în atmosferă de protecţie, topirea şi turnarea oţelurilor în cuptoare de înaltă frecvenţă în vid.

În ultimii ani au fost executate o serie de cercetări importante care au clarificat într-o bună măsură influenţa gazelor asupra calităţii fontelor. Totuşi, pînă în prezent a lipsit o sistematizare şi o analiză adîncă a materialului experimental acumulat.

Cartea cunoscuţilor specialişti sovietici, candidat în ştiinţe tehnice V. I. Lakomski (şeful laboratorului de analiză a gazelor de la Institutul de Sudură Paton al Academiei Ucrainene din Kiev) şi a profesorului doctor în ştiinţe tehnice V. I. Iavoiski (şeful catedrei de metalurgia oţelului de la Institutul de oţel, Moscova) vine să umple acest gol, atît de resimţit de cercetătorii şi inginerii care lucrează în domeniul elaborării fontelor şi a turnării pieselor din fontă.

Cartea cuprinde şapte capitole.

În capitolul I este tratată problema structurii fontelor lichide şi forma în care se găsesc gazele în fonte.

Capitolul II cuprinde date în legătură cu dizolvarea gazelor în fier şi fontă (hidrogen, azot, oxigen). Aci se tratează pe larg metodele de determinare a dizolvării gazelor în fonte şi influenţa componenţilor fontei (C, Si, Mn, Cr) asupra gradului de dizolvare.

Capitolul III analizează metodele de determinare a gazelor în fonte. Se arată metodele de luare a probelor (probe solide şi lichide), păstrarea lor, metoda încălzirii în vid şi metodele chimice de analiză a gazelor.

Capitolul IV tratează influenţa retopirii fontelor asupra conţinutului de gaze. Se dau date în legătură cu conţinutul de gaze din materialele de încărcare, de variaţia acestui conţinut de gaze în timpul retopirii fontei în cuptoare cu inducţie, în cubilou (în funcţie de influenţa diferiţilor factori ca : compoziţie, zgură, temperatura aerului suflat, debitul de aer), în cuptoare

rotative și cu vatră, precum și influența umidității cuptoarelor, căldărilor de turnare și a jghiaburilor, a duratei de transportare etc.

Capitolele V, VI și VII cuprind date privind influența hidrogenului, oxigenului și azotului asupra structurii și proprietăților fizico-mecanice ale fontelor cenușii, cu grafit nodular și maleabile

Se arată de asemenea măsurile ce trebuie luate în vederea combaterii unor defecte legate de influența gazelor (porozități, sufluri etc.).

În lucrare sînt prezentate multe date experimentale noi obținute de autori. Problemele sînt tratate la un înalt nivel științific, oglindind concepții actuale asupra proceselor de dizolvare și de difuziune a gazelor în metale.

Materialul cuprins în lucrarea recenzată ajută foarte mult la elaborarea unui procedeu fizico-chimic efectiv de acționare asupra conținutului de gaze din fontă, în vederea îmbunătățirii calității acestora. Se are în vedere în primul rînd procedeele de barbotare a gazelor în fonte, de tratare a fontelor cu diferite săruri, de vidare și de turnare în vid.

Cartea recenzată se recomandă cu multă căldură cercetătorilor și inginerilor care lucrează în domeniul fontelor, precum și studenților de la facultatea de metalurgie.

L. Sofroni

О. С. БОГДАНОВ, А. К. ПОДНЕК, В. Я. ХАЙМАН, Н. А. ЯНИС, *Вопросы теории и технологии флотации* (Probleme ale teoriei și tehnologiei flotației). Механобр, Ленинград, 1959, 392 pag.

Literatura de specialitate din domeniul flotației s-a îmbogățit recent cu o valoroasă lucrare tratînd probleme de teoria și tehnologia flotației, redactată de un colectiv sub conducerea cunoscutului om de știință prof. O. S. Bogdanov și avînd la bază un bogat material documentar, precum și rezultatele a numeroase cercetări personale ale autorilor.

Materialul cuprins în lucrare este grupat în 4 părți mari.

Prima parte tratează, în cadrul a 5 capitole, problemele legate de bazele fizice ale flotației, ca : energia superficială și formarea complexului particulă solidă-bulă de aer, rostul reactivilor de flotație, cinetica procesului de mineralizare a bulelor de aer, formarea spumei și acțiunea spumanților, aerația tulburelii și influența densității tulburelii asupra flotației. De asemenea sînt date unele noțiuni generale cu privire la acțiunea reactivilor de flotație asupra mineralelor.

O deosebită atenție este acordată în această parte cineticii mineralizării bulelor de aer. După ce se precizează noțiunea de viteză de flotație și se fac cîteva observații în legătură cu ecuația cineticei flotației, se analizează cei trei factori importanți care determină viteza de flotație și anume : ciocnirea particulelor minerale cu bulele de aer, fixarea particulelor minerale la bulele de aer și menținerea în spuma de la suprafața tulburelii a bulelor mineralizate.

Pe baza analizei făcute sînt discutate apoi expresiile matematice date de diverși autori pentru viteza de flotație.

În partea a doua a lucrării, care cuprinde două capitole, este tratată interacțiunea dintre reactivii de flotație și mineralele sulfuroase. Astfel, în primul capitol, pe baza unui bogat material experimental și documentar, sînt cercetate : adsorbția etil-xantatului de potasiu la suprafața galenei și blendei, dependența flotației galenei de densitatea stratului de colector adsorbit, reversibilitatea adsorbției etil-xantatului de potasiu etc. În capitolul 2 se cercetează acțiunea

principalilor reactivi modificatori în flotația sulfurilor; astfel, este cercetată acțiunea ionilor OH, CrO_2, PO_4, acțiunea sulfurii de sodiu, a cianurilor de metale alcaline etc.

Interacțiunea reactivilor de flotație, constituie în continuare, obiectul părții a treia. În capitolul 1 al acestei părți este cercetată interacțiunea dintre colectorii carboxilici și mineralele de calciu și ferberit, iar în capitolul 2 se cercetează influența modificatorilor la flotația acestor minerale cu colectori carboxilici.

Capitolul 3 se ocupă cu flotația silicaților cu colectori carboxilici, cercetîndu-se și influența, printre alți factori, în special a ionilor de fier prezenți în tulbureala de flotație. Interacțiunea dintre colectorii cationici și minerale este tratată în capitolul 4, care se ocupă și de influența unor factori modificatori asupra flotației cu colectori cationici.

În partea a patra a lucrării, cuprinzînd 5 capitole, este expusă tehnologia flotației diferitelor minereuri. Astfel, pe baza datelor practice precum și a lucrărilor de cercetare efectuate în cadrul Institutului Mehanobr din Leningrad, sînt prezentate condiții de lucru și scheme pentru flotația diferitelor minereuri ca: minereuri de metale neferoase grele (Cu, Pb, Zn, Mo, Wo etc.), minereuri de metale neferoase ușoare (Al, Be, Li etc.), minereuri feroase și diverse minerale nemetalifere (apatită, fluorină, barită ș.a.).

În completare este dată o interesantă anexă, în care este expusă metodica determinării adsorbției reactivilor de flotație la suprafața mineralelor și condițiile executării experiențelor, ale căror rezultate au fost folosite la elaborarea unora dintre capitolele cărții. Lucrarea, fără a avea pretenția că este completă, ea tratînd, așa cum se și intitulează, numai unele probleme ale teoriei și practicii flotației, prezintă un interes deosebit pentru cercetătorii și tehnicienii care lucrează în domeniul flotației.

Deși în lucrare nu se fac interpretări cu totul noi ale teoriilor existente, prin rezultatele cercetărilor personale ale autorilor, pe care se bazează, ea confirmă concluziile unor cercetări anterioare, sau le completează, contribuind astfel la dezvoltarea în continuare a cunoștințelor fundamentale privind procesul de flotație.

B. Georgescu și *C. Pandelescu*

Н. Д. Томашов, *Теория коррозии и защиты металлов*, (Teoria coroziunii și protecției metalelor) Изд. Акад. Наук СССР, Москва, 592, pag. 276 fig., 90 tabele.

Teoria coroziunii și protecției metalelor este titlul noii cărți a prof. dr. N. D. Tomașov din Moscova. Cartea are la bază, sau mai bine zis ca punct de plecare, lucrarea aceluiași autor *Teoria korrozii metalov* (Teoria coroziunii metalelor), care a fost editată în 1952, la un volum incomparabil mai redus.

Cartea pe care o recenzăm este o tratare amplă, completă și la un foarte ridicat nivel teoretic a tuturor aspectelor coroziunii și protecției metalelor. Autorul a căutat să pună accentul principal pe problemele teoretice, cele de natură practică nefiind abordate decît ca un corolar firesc al primelor.

Volumul cuprinzînd 600 pagini este împărțit în patru părți mari, fiecare dintre ele avînd mai multe capitole.

După o introducere cuprinzătoare se trece la partea I *Coroziunea chimică a metalelor*, căreia i se dă o dezvoltare foarte mare, comparativ cu aceea întîlnită în alte tratate asemănătoare, fapt cu totul corespunzător situației tehnicii moderne cînd coroziunea în gaze la temperaturi ridicate este de cea mai mare actualitate.

În diferite capitole se tratează despre formarea şi natura peliculelor pe metale, despre metoda de cercetare a acestora, termodinamica formării lor, mecanismul oxidării, teoria aliajelor refractare, coroziunea gazoasă şi teoria protecţiei împotriva ei.

Partea a II-a se ocupă de *Coroziunea electro-chimică a metalelor*, tratînd această problemă pe baza celor mai moderne teorii şi a celor mai noi date obţinute în mare parte de autorul cărţii sau de către colaboratorii săi cei mai apropiaţi şi se subîmparte în capitolele : potenţialul de electrod al metalelor şi mecanismul electrochimic al coroziunii metalelor ; cinetica proceselor electrodice şi lucrul elementelor galvanice de coroziune ; potenţialul sistemului galvanic binar şi al aliajelor metalice ; curbe de polarizare şi problemele sistemului polielectrodic ; influenţa polarizaţiei exterioare asupra curentului interior de coroziune ; factorii interiori ai coroziunii ; factorii exteriori ai coroziunii ; pasivitatea metalelor. Remarcăm în această parte capitolul despre pasivitatea metalelor în care sînt redate toate teoriile moderne asupra pasivităţii (peliculară, adsorbţiei, configuraţiei electronice) precum şi fenomenul de transpasivare, problemele pasivităţii anodice etc.

Partea a III-a se ocupă de *Coroziunea metalelor în diferite medii* prezentînd în cadrul capitolelor respective şi mijloacele principale de protecţie pentru diverse cazuri speciale. Din nenumăratele medii sau condiţii specifice de coroziune, T o m a ş o v se preocupă mai îndeaproape de trei dintre cele care au un caracter mai aparte şi mai unitar prin mecanismul coroziunii, fiind totodată şi cele mai generalizate, mai importante şi mai des întîlnite : coroziunea atmosferică, subterană (în sol) şi marină. Aceste trei capitole corespund preocupărilor anterioare ale autorului şi se bazează în mare măsură pe cercetările sale personale.

Partea a IV-a cuprinde problemele *Rezistenţei la coroziune a metalelor şi aliajelor.* În această parte se tratează aspectul general al influenţei structurii, omogenităţii şi neomogenităţii structurale asupra coroziunii. Capitolele ce urmează se referă pe rînd la coroziunea diferitelor metale şi a aliajelor lor. În capitolele despre fier şi aliajele sale se prezintă comportarea electrochimică a acestui metal în diferite tipuri de soluţii, influenţa factorilor metalurgiei asupra coroziunii fierului şi oţelului ; aliaje feroase rezistente la coroziune (din sistemul Fe—Cr Fe—Cr—Ni, sau Fe—Cr şi înlocuitori de Ni, Fe—Si). Urmează cîteva capitole privitoare la rezistenţa la coroziune a unor metale şi aliaje neferoase, aliaje pe bază de cupru, nichel, cobalt, aluminiu, magneziu şi beriliu, plumb şi staniu, zinc şi cadmiu, crom, molibden, wolfram, mangan, precum şi titan, zirconiu, tantal, niobiu, germaniu, siliciu şi metale nobile. Cum această parte nu are o extindere mai mare decît celelalte trei, se înţelege că problema coroziunii diferitelor aliaje este abordată în special în ceea ce are ea teoretic şi mai esenţial.

În general, întregul tratat se menţine pe linia unei ample tratări teoretice a problemelor de coroziune lăsînd pe seama altor cărţi dezvoltarea caracterului tehnic al acestora.

Cartea lui T o m a ş o v se situează în prima linie a tratatelor din domeniul coroziunii alături de cele ale lui E v a n s, A k i m o v, U h l i g şi T ö d t. Ea constituie totodată un succes al şcolii sovietice de coroziune continuînd în mod strălucit opera lui G. V. A k i m o v.

I. Cornea şi *Şt. Zămircă*

* * * *Коррозия и защита сталей* (Coroziunea şi protecţia oţelului). Машгиз, Москва, 1959, 235 pag., 140 fig., 68 tabele.

Cartea este o culegere de lucrări ştiinţifice originale efectuate în laboratorul de coroziune a metalelor de la Institutul oţelului din Moscova.

Culegerea apărută sub redacţia prof. dr. N. D. T o m a ş o v cuprinde 15 lucrări foarte interesante, de un înalt nivel ştiinţific şi care după problemele tratate ar putea fi grupate în

studii care : I — privesc aspecte teoretice din domeniul coroziunii metalelor ; II — descriu instalații și metode originale de studiu a factorilor care influențează coroziunea ; III — conțin cercetări științifice cu aplicabilitate practică imediată.

Mai jos vom prezenta pe scurt lucrările acestei culegeri :

1. N. D. Tomașov, *Teoria coroziunii și căile de mărire a rezistenței la coroziune a aliajelor metalice.* Sînt cercetate amănunțit legile principale de mărire a rezistenței la coroziune a sistemelor metalice pe calea alierii, influența adaosurilor catodice și eficacitatea lor în condițiile controlului coroziunii prin depolarizarea catodică sau anodică.

2. G. S. Moskvicev, I. P. Juk și C. N. Podvoiskii, *Oxidarea și decarburarea oțelurilor înalt aliate.* S-a studiat oxidarea și decarburarea oțelurilor X12, SH9, SH15, 60S2 în atmosfera produșilor de ardere a gazelor de combustie și în alte tipuri de atmosfere cu diferiți coeficienți ai excesului de aer.

3. N. D. Tomașov și N. I. Tugarinov, *Coroziunea metalelor în săruri topite.* Autorii au determinat potențialele staționare ale metalelor în topitură de NaCl la 880°C. S-a obținut o serie oarecum diferită de cea a potențialelor staționare în soluții apoase de cloruri. Se dau date cu privire la mecanismul electrochimic de coroziune a aliajelor în topituri de săruri și mijloacele de protecție contra ei.

4. N. D. Tomașov și M. A. Vedneeva, *Rezistența la coroziune a oțelurilor slab aliate.* Cercetările efectuate arată că oțelurile cu conținut mai ridicat de Cr, Ni și Cu au o rezistență mărită la coroziune în diferite medii de expunere atmosferică, camera de ceață, scufundare alternată sau totală în soluții slabe de electroliți.

5. N. D. Tomașov și A. A. Lokotilov, *Influența adaosurilor catodice pentru mărirea rezistenței la coroziunea atmosferică a oțelurilor slab aliate.* Adaosurile de Cu și Pd alături de cel de Cr frînează foarte mult procesul de coroziune atmosferică a oțelurilor slab aliate și nealiate. Sînt date tipuri de noi oțeluri de construcție cu rezistență mărită la coroziunea atmosferică.

6. N. D. Tomașov, I. K. Rozov și alții, *Pasivitatea oțelurilor inoxidabile.* Numeroase experiențe efectuate de autori aduc noi contribuții teoretice în această problemă.

7. N. D. Tomașov și A. A. Lokotilov, *Studiul electrochimic al coroziunii atmosferice a metalelor.* Se descrie o metodă originală de studiu a coroziunii atmosferice realizată la Institutul Oțelului din Moscova.

8. V. I. Kazarin și V. A. Titov. *Influența unor factori asupra rezistenței la coroziune a sîrmei de fier.* O instalație originală permite încercarea la coroziune a sîrmei de fier în diferite medii agresive ($NaCl$, Na_2SO_4, H_2O_2).

9. A. A. Eremin și I. P. Juk, *Influența mediului gazos asupra caracteristicilor oxizilor care se formează pe oțeluri inoxidabile.* Pe baza unor încercări în cuptoare industriale sau de laborator s-a stabilit influența diverselor atmosfere asupra vitezei de oxidare a cîtorva mărci de oțeluri inoxidabile în timpul tratamentului termic, compoziția oxizilor formați și influența acesteia asupra duratei de decapare.

10. I. P. Juk și G. G. Lopovok, *Încălzirea oțelului 18—9 cu titan în atmosfere alternate.* Prin încălzirea de scurtă durată a tablelor de oțel 18—9 cu titan în atmosferă oxidantă urmată de încălzirea mai îndelungată în atmosferă neutră sau reducătoare, se reduce de 2—3 ori oxidarea oțelului în timpul tratamentului termic la 1050°C.

11. G. I. Gomozov, *Influența oxizilor asupra coroziunii gazoase a fierului și a oțelurilor refractare.* Cu scopul de a se obține unele acoperiri ceramice protectoare la coroziunea gazoasă au fost studiate proprietățile oxizilor diverselor metale. Oxizii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase au proprietăți slab protectoare în comparație cu oxizii TiO_2, Cr_2O_3, Fe_2O_3, NiO, CuO, ZnO, B_2O_3, Al_2O_3 și SiO_2.

12. I. P. Juk, G. M. Kirkin şi F. S. Rahovskaia, *Decaparea alcalino-acidă a oţelurilor cu crom.* S-a studiat o metodă combinată alcalino-acidă de decapare a oţelurilor H13 şi H28 cu rezultate excelente.

13. R. A. Averina şi V. A. Titov, *Influenţa factorilor externi asupra absorbţiei de hidrogen în oţelul de automate în timpul operaţiei de decapare.* Se dau date practice asupra decapării oţelului Av-12 în soluţie de H_2SO_4 12% şi modalităţile de evitare a fragilităţii de hidrogen.

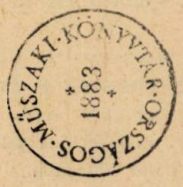
14. A. A. Eremin, G. M. Kirikin şi alţii, *Influenţa oxigenului asupra coroziunii oţelului inoxidabil 18—9 cu titan în condiţiile de fabricare a ureei.* Încercări şi recomandări practice asupra concentraţiei optime de oxigen care să pasiveze oţelul.

15. V. G. Andreeva şi P. V. Strekalov, *Rezistenţa la coroziune a construcţiilor sudate din oţel 18—8 cu titan.* Se dau date cu privire la rezistenţa şi susceptibilitatea la coroziunea intercristalină a sudurilor executate electric şi autogen.

Autorii au folosit un bogat material documentar, rezultatele cercetărilor fiind sintetizate în numeroasele figuri şi tabele.

Lucrările, remarcabile prin înaltul nivel ştiinţific şi prin contribuţiile originale, pot fi de un real folos cercetătorilor şi inginerilor de producţie, care se preocupă de probleme de coroziune şi protecţie. Aceste cercetări efectuate la Institutul Oţelului din Moscova ilustrează deosebitul interes ştiinţific care se acordă în U.R.S.S. problemelor de coroziune legate de metalurgie.

I. Cornea şi *St. Zămîrcă*



LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI R.P.R.

METALURGIE

ELENA LĂBUŞCĂ, **Introducere în metalurgia pulberilor,** 289 p., 13,50 lei.

MECANICĂ APLICATĂ

E. CARAFOLI, **Aerodinamica vitezelor mari (fluide compresibile),** 708 p. + 2 pl., 47 lei.
E. CARAFOLI, **Mecanica fluidelor,** 2 volume:
vol. I, 276 p., 7 lei;
vol. II, 412 p., 21,15 lei.
N. N. PATRAULEA, **Aerodinamica suprafeţelor permeabile,** 175 p., 16,25 lei.
N. TIPEI, **Hidro-aerodinamica lubrificaţiei,** 969 p., 37 lei.

ELECTROTEHNICĂ

I. S. GHEORGHIU, AL. FRANSUA, A. MORARU, **Determinarea forţelor axiale în transformatorii electrici de mare putere,** 160 p., 5,75 lei.
C. I. BUDEANU, **Sistemul practic general de mărimi şi unităţi,** 140 p., 8,70 lei.
MATEI MARINESCU, PAUL APOSTOL, **Difuzoare electrodinamice,** 200 p., 9 lei.
TUDOR TĂNĂSESCU, **Manual de tuburi şi circuite electronice,** 474 p. + 7 pl., 34 lei.
GH. CARTIANU, **Modulaţia de frecvenţă,** 451 p. + 5 pl., 31 lei.
C. I. PENESCU, **Automatica şi telemecanica sistemelor energetice,** vol. I, 787 p. + 15 pl., 52,50 lei.
CEZAR PARTENI ANTONI, ION S. ANTONIU, **Comportarea maşinilor electrice la unda de şoc,** 201 p., 12,50 lei.
ION S. ANTONIU, **Chestiuni speciale de electrotehnică,** 730 p., 27,10 lei.
D. BUIMOVICI, **Studiul cîtorva proprietăţi ale ligniţilor din R.P.R. şi ale semicocsului lor,** 112 p., 3,90 lei.
GEORGE BĂRĂNESCU, **Calculul proceselor de ardere,** 394 p. + 1 mapă cu 21 pl. anexe, 40,40 lei.

I. P. 2, c. 1520

Din

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

au apărut:

anul I, 1956, 2 n-re (a 5 lei);
anul II, 1957, 4 n-re (nr. 1—2, dublu, 10 lei; nr. 3 şi 4, a 5 lei);
anul III, 1958, 4 n-re (a 6 lei);
anul IV, 1959, 4 n-re (a 6 lei);
anul V, 1960, nr. 1 (6 lei).

Numerele se pot comanda, direct sau prin poştă, prin

LIBRĂRIA ACADEMIEI R. P. R.

Bucureşti, Calea Victoriei nr. 27

Numerele curente se găsesc de vînzare la orice librărie ştiinţifică din ţară.

Abonamentele se fac la oficiile poştale, prin factorii poştali şi difuzorii voluntari din întreprinderi şi instituţii.

Pentru străinătate, cererile de numere izolate sau de abonamente se fac prin Întreprinderea de stat pentru comerţ exterior „CARTIMEX" I.S.C.E., str. Aristide Briand nr. 14, sau Căsuţa poştală 134—135, Bucureşti.

Lei 6.—

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

3

ANUL V
1960

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

3

ANUL V

1960

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU — *redactor responsabil*; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ȘT. MANTEA; I. CORNEA; L. SOFRONI; R. FISCHGOLD — *secretar de redacție.*

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ORSZÁGOS 1883

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul V, nr. 3 1960

SUMAR

Pag.

METALURGIE FIZICĂ

ALOIS MAŠIN şi OLGA BAKALÍKOVÁ, Sfărîmarea carburii de fier şi relaţiile ei cu variaţiile punctului Curie şi cu unele rezultate experimentale obţinute de Andrew şi Lee 313

BUŢU ROTENSTEIN şi NICOLAE DRĂGAN, Descompunerea izotermă a austenitei în unele oţeluri de rulmenţi 321

METALURGIA PULBERILOR

GEORGETA DAN, AURELIA PROTOPOPESCU şi OLGA IVANCIU, Rezistivitatea electrică, măsură a gradului de sinterizare 343

METALURGIE EXTRACTIVĂ

ŞTEFAN MANTEA şi NICOLAE PETRESCU, Obţinerea calciului metalic din aliaje industriale comune 365

P. DUMITRAŞCU şi M. ISPAS, Studiul proceselor de reducere a minereurilor de fier cu metan prin fluidizare şi topire ciclonată 371

NOTE 391

RECENZII 419

PUBLICAŢII PRIMITE LA REDACŢIE DIN ALTE ŢĂRI PRIN SCHIMB DIRECT 427

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome V, nº 3 1960

SOMMAIRE

Page

MÉTALLURGIE PHYSIQUE

ALOIS MAŠIN et OLGA BAKALÍKOVÁ, L'écrasement du carbure de fer. Ses relations avec les variations du point Curie et avec les résultats expérimentaux obtenus par Andrew et Lee 313

BUŢU ROTENSTEIN et NICOLAE DRĂGAN, Décomposition isotherme de l'austénite dans certains aciers pour roulements 321

MÉTALLURGIE DES POUDRES

GEORGETA DAN, AURELIA PROTOPOPESCU et OLGA IVANCIU, La résistivité électrique en tant que mesure du degré de frittage 343

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

ŞTEFAN MANTEA et NICOLAE PETRESCU, Obtention du calcium métallique en partant des alliages industriels ordinaires 365

P. DUMITRAŞCU et M. ISPAS, L'étude des processus de réduction des minerais de fer par le gaz méthane, par fluidisation et fusion cyclonée 371

NOTES 391

COMPTES RENDUS 419

PUBLICATIONS DE L'ÉTRANGER REÇUES À LA RÉDACTION À TITRE D'ÉCHANGE 427

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том V, № 2 1960

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

АЛОИС МАШИН и ОЛЬГА БАКАЛИКОВА, Разрушение карбидов железа и его связь с изменениями точки Кюри и некоторыми результатами физических испытаний, проделанных Эндрью и Ли . . . 313

БУЦУ РОТЕНШТЕЙН и НИКОЛАЕ ДРЭГАН, Изотермический распад аустенита в подшипниковых сталях 321

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ДЖОРДЖЕТА ДАН, АУРЕЛИЯ ПРОТОПОПЕСКУ и ОЛЬГА ИВАНЧУ, Электрическое удельное сопротивление как единица измерения степени спекания 343

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ШТЕФАН МАНТЯ и НИКОЛАЕ ПЕТРЕСКУ, Получение металлического кальция из промышленных сплавов 365

П. ДУМИТРАШКУ и М. ИСПАС, Изучение процессов восстановления железных руд метаном в кипящем слое и путем циклонной плавки 371

ЗАМЕТКИ 391

РЕЦЕНЗИИ 419

ПУБЛИКАЦИИ, ПОЛУЧЕННЫЕ РЕДАКЦИЕЙ ИЗ ДРУГИХ СТРАН ПУТЕМ ОБМЕНА 427

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

SFĂRÎMAREA CARBURII DE FIER ŞI RELAŢIILE EI CU VARIAŢIILE PUNCTULUI CURIE ŞI CU UNELE REZULTATE EXPERIMENTALE OBŢINUTE DE ANDREW ŞI LEE

DE

ALOIS MAŠIN şi OLGA BAKALÍKOVÁ*)

Proprietăţile mecanice şi fizice ale oţelurilor cu conţinut mai ridicat de carbon sînt determinate de starea feritei şi a particulelor de carburi, din care sînt alcătuite aceste aliaje. Aceasta este valabil în primul rînd pentru oţeluri deformate plastic în care procesul deformării produce schimbări în aceşti doi constituenţi.

În timp ce ferita este plastică, iar influenţa ei asupra proprietăţilor oţelului deformat este limitată doar la deformarea plastică, carbura Fe_3C este dură şi casantă ca toţi compuşii de precipitare. Ea are deci ca toţi compuşii definiţi o tendinţă de distrugere-sfărîmare casantă. După Livsitz şi Orlov [1] şi Pattick [2] totuşi se ajunge pe lîngă acestea şi la o deformare plastică a carburii. Deci cauza schimbării proprietăţilor mecanice şi fizice datorate carburii nu este unilaterală ca în cazul feritei iar la interpretarea ei trebuie să se aibă ambele fenomene în vedere.

Cu schimbările proprietăţilor fizice ale oţelului cu conţinut ridicat de C deformat plastic se ocupă pe larg Andrew şi Lee într-o serie de lucrări [3 a, b]. Autorii atribuie în mod consecvent toate schimbările ce sînt cauzate de carbura Fe_3C, deformării plastice a constituenţilor carbidici. Este vorba de următoarele schimbări: scăderea continuă a caracterului evident al punctului Curie la deformarea cu reducerea peste 50% pînă la completa dispariţie a lui la 90% reapariţia lui la reîncălzirea peste 400°C**), mai departe schimbări ale conductibilităţii electrice, dilatarea termică, a determinărilor de duritate şi Röntgen (Debye-Scherrer).

---

*) Laboratorul fizic al Institutului de cercetări al Ministerului Transporturilor şi Institutul de cercetări pentru electronica vidului din Praga.

**) Din poziţia curbelor termomagnetice rezultă că revenirea completă are loc în urma încălzirii puţin sub punctul A_{c_1}.

Autorii pleacă de la mărirea distanțelor atomilor în rețeaua cristalografică a Fe_3C la deformarea plastică și apoi în urma încălzirii la revenirea atomilor în pozițiile lor inițiale ale rețelei nedeformate.

Schimbările găsite de acești autori sînt totuși prea mari pentru a fi cauzate numai de schimbările distanțelor dintre atomii din rețeaua carburii. N a b a r r o [4] a atras atenția încă în discuțiile ce au urmat lucrarea amintită, că pentru a explica schimbările de dilatație observate, nu este necesară presupunerea că lamelele de Fe_3C sînt deformate plastic, și a adus o prezentare nouă a acestor schimbări, complet fără presupunerea deformării plastice.

Lucrarea de față se ocupă cu studiul schimbărilor ce se petrec în carbura Fe_3C la deformări cu reduceri peste 50% și care pot să influențeze proprietățile fizice ale oțelului.

În continuare se face o interpretare a rezultatelor fizice ale lucrării lui A n d r e w și L e e. Se arată că spre deosebire de concluziile autorilor citați schimbările fizice determinate de ei se bazează pe sfărîmarea particulelor carbidice și pe schimbările ce rezultă din acest proces.

LUCRAREA DE CERCETARE PROPRIU-ZISĂ

Ca material de experimentare s-a ales sîrma de aliaj pur de fier cu 0,2% carbon, de diametru 5,5 mm. Această sîrmă s-a încălzit în prealabil în cuptorul de laborator cu vid la 1 000°C și s-a răcit apoi în cuptor în mod lent pentru a se obține lamele grobe de carbură (cementită). Conținutul redus de carbon a fost intenționat ales astfel, pentru a se putea urmări mai ușor concluziile pe diferitele lamele deformate.

Deformarea a avut loc ca și la Andrew și Lee prin tragere prin filiere descrescînde în trepte din metal dur cu unghiul de deschidere de 12°. Diametrele filierelor și reducerile ce le corespund se pot extrage din tabela 1.

Tabela 1

Diametrul filierelor și reducerile corespunzătoare lor *)

Tragerea nr.	∅ Probă mm	Secțiunea mm^2	Reducerea secțiunii %
1	4,81	18,17	23,5
2	4,15	13,40	44,0
3	3,79	11,28	52,0
4	3,16	7,84	67,0
5	2,69	5,68	76,0
6	2,23	3,90	83,0
7	2,01	3,17	86,0
8	1,81	2,57	89,0
9	1,63	2,08	91,2
10	1,44	1,62	93,0
11	1,25	1,22	94,8
12	1,14	1,02	95,7
13	0,94	0,69	97,0

*) Diametrul inițial al sîrmei 5,5 mm.

După fiecare tragere s-au luat probe de 15 mm și s-au secționat de-a lungul axei sîrmei. Suprafețele rezultate s-au șlefuit pe hîrtie abrazivă cu grad de finețe de $4/_{00}$ și apoi lustruite electrolitic. Atacul structural a fost efectuat cu o soluție de 1% HNO_3 în alcool etilic.

Schimbările, ce apar în lamelele de carburi Fe_3C la deformări ale sîrmei corespunzătoare reducerilor de peste 50%, se pot observa în figurile 1—6.

Din toate microfotografiile rezultă că în decursul deformării are loc o distrugere a carburii și o sfărîmare a lamelelor în particule mici.

Lamelele individuale se rup perpendicular pe axele lor, iar particulele ce au luat naștere astfel, se desfac și se împrăștie la continuarea deformării (fig. 1 indicație cu săgeată).

Lamelele din insulele perlitice mari sînt supuse unui proces similar. Întrucît în aceste cazuri densitatea particulelor sfărîmate este mare în anumite porțiuni limitate, acestea se comportă la început împreună ca niște complexe (fig. 2). În decursul deformării (reducerii) ce urmează, se întind aceste complexe și numai atunci se împrăștie diferitele particule în mod progresiv (fig. 3). Cu creșterea deformației particulele sfărîmate se împrăștie mai mult și formează șiruri în direcția de tragere (fig. 4).

Din detaliul observat la o mărire mai mare (fig. 5 indicații cu săgeți) reiese că sfărîmarea particulelor de carburi este însoțită de o puternică deformare plastică a feritei din vecinătatea lor. Figura 6 arată aspectul lamelelor carbidice după tragerea directă de la dimensiunea inițială cu o reducere de 63% fără trepte intermediare.

Și în acest caz după cum rezultă din figură, are loc o sfărîmare a lamelelor ca mai înainte.

O caracteristică marcantă la deformări cu peste 50% reducere este sfărîmarea lamelelor de carbură și împrăștierea particulelor sfărîmate. Acest fapt trebuie avut în vedere și la interpretarea schimbărilor oțelurilor carbon deformate. În cele ce urmează se va arăta cum se pot privi din acest punct de vedere rezultatele măsurătorilor fizice efectuate de Andrew și Lee, pe care acești autori au încercat să le explice prin deformarea plastică a carburii.

ATENUAREA PUNCTULUI CURIE

Să observăm mai întîi atenuarea pînă la dispariție a punctului Curie a Fe_3C la deformare și reapariția lui la încălzirea posterioară.

După cum arată L i e b s c h [5], există o serie întreagă de factori, care influențează valorile proprietăților magnetice ale materialelor. Un factor și nu cel mai important este schimbarea distanțelor inter-atomice în rețeaua cristalină, cauzată de deformarea plastică (avută în vedere în [3 b]).

Un factor analog, mai important este și mărirea particulelor de materie și dispersiunea repartiției lor. S-a dovedit [6], [5] că proprietățile magnetice ale unui material în raport cu cele ale unui volum mai mare din același material sînt diferite, dacă ordinul de mărime al particulelor scade sub o anumită limită. Determinant este ordinul de mărime critic al parti-

culelor, care este determinat de structura monodomeniului, aceasta înseamnă că în particulele amintite nu apar limite între domenii — pereți Bloch. Acest ordin de mărime critic este de cca. 200 Å. Dacă mărimea particulelor scade sub această limită, dispare în consecință și feromagnetismul.

Întrucît sfărîmarea luată ca atare nu este altceva decît o scădere a ordinului de mărime a particulelor, rezultă că deranjarea și împrăștierea particulelor carbidice sfărîmate reprezintă în mod independent o explicație a slăbirii lente a punctului Curie pînă la dispariția lui la deformări cu peste 90% reducere, fără a include aici și deformarea plastică.

După cum rezultă din alte lucrări [7], [8], distrugerea carburii, are drept efect și dizolvarea ei și deci trecerea atomilor de carbon în ferită. Încălzirea la revenire produce un proces contrar și anume separarea atomilor de carbon din ferită sub formă de precipitat de Fe_3C. Deoarece particulele de Fe_3C din oțel pot forma la precipitare germenii de separare, rezultă în timpul încălzirii o creștere a resturilor particulelor de carburi distruse peste limita critică și urmează o reapariție a punctului Curie, în funcție de dimensiunea particulelor.

Separarea atomilor de carbon la revenire are loc între 210—250°C. La temperaturi de revenire mai ridicate are loc o coagulare a particulelor de carburi separate. Acum vor contribui și particulele de carburi ce s-au separat independent de existența particulelor distruse mai înainte, la reapariția punctului Curie, încît acesta își atinge în jur de 700°C valoarea sa dinainte de deformare. Totul este în concordanță cu rezultatele lui Andrew și Lee.

INTERPRETAREA ALTOR REZULTATE ALE MĂSURĂRILOR FIZICE ALE LUI ANDREW ȘI LEE

În mod analog cu explicarea variațiilor punctului Curie prin sfărîmarea și împrăștierea particulelor de carburi și prin schimbările cauzate de acestea, se pot interpreta și celelalte schimbări fizice determinate de Andrew și Lee.

După cum arată Andrew, Lee și colaboratorii lor [3 a], apar la carburile separate electrolitic din materialele deformate plastic, schimbări în diagramele Debye-Scherrer, acestea manifestîndu-se pe deoparte prin aspectul și intensitățile liniilor de reflecție, pe de altă parte prin pozițiile lor. Inelele Debye-Scherrer ale particulelor de carburi izolate din probele deformate prezentau mereu o înnegrire uniformă, o îngroșare remarcabilă și o scădere generală a intensității. Inelele Debye-Scherrer ale materialelor nedeformate constau din pete individuale de înnegrire. La fel se comportau și carburile neizolate. Și în aceste cazuri inelele preparatelor deformate prezentau o înnegrire uniformă, o scădere a intensității și o îngroșare a liniilor. Față de determinările efectuate pe carburi izolate s-a constatat o schimbare evidentă a intensității anumitor linii și o deplasare a acestora către valorile unghiurilor de reflecție maximă.

Totodată aspectul acestor linii indica o orientare preferată a particulelor.

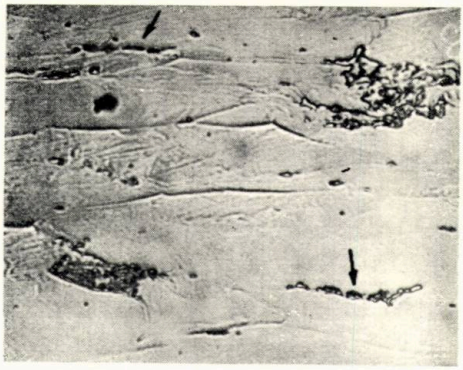


Fig. 1. — Reducere 52 %. 1000 ×.

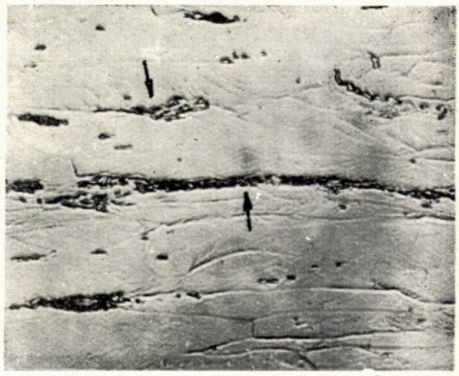


Fig. 2. — Reducere 76 %. 1000 ×.

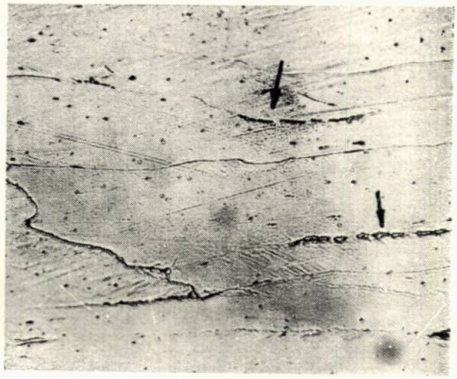


Fig. 3. — Reducere 86 %. 1000 ×.

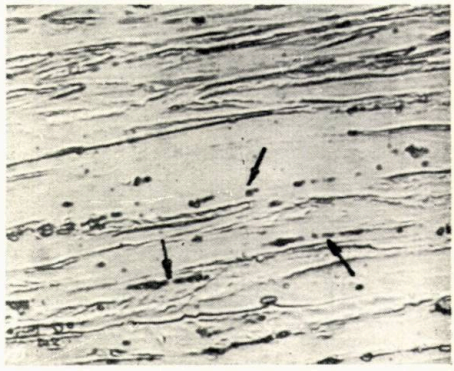


Fig. 4.— Reducere 86 %. 1000 ×.

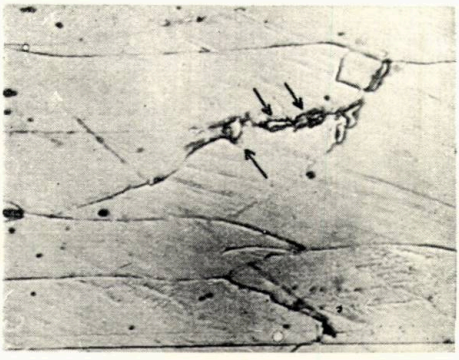


Fig. 5. — Reducere 97 %. 1200 ×.

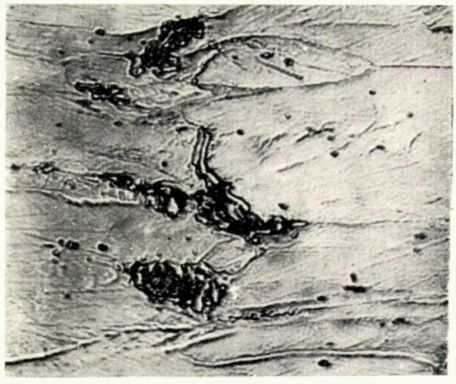


Fig. 6. — Reducere directă 60 %.

Fig. 1—6. — Schimbări ale particulelor de carburi Fe_3C la deformări, ce corespund reducerilor de 52 %—97 %.

La oțelul la care s-au efectuat reduceri de secțiune prin tragere peste 50%, s-a observat o slăbire continuă a liniilor de reflecție pînă cînd acestea au dispărut complet la reduceri peste 90%. Deci un fenomen asemănător cu cel de la punctul Curie. Folosindu-se un oțel cu un conținut de carbon mai ridicat (1,2%) și deformîndu-se prin simplă presare s-au observat liniile carburilor chiar la probele reduse la mai puțin de 10% din înălțimea inițială.

Prin revenirea probelor în vid la peste 250°C a reapărut claritatea liniilor de reflecție precum și poziția pe care au avut-o înaintea deformării. Pînă la 250°C nu s-a putut remarca nicio schimbare.

Contrariul a fost observat la determinările rezistivității electrice (măsurată la 20°C) și a durității la revenire. În aceste cazuri s-a observat o creștere remarcabilă la temperaturi sub 300° și un maximum la circa 300°C.

Aspectul și lățimea liniilor de reflecție după mulți autori sînt foarte sensibile la mărimea grăunților și deci la sfărîmarea în urma formației plastice.

Liniile de reflecție obțin o înnegrire uniformă la scăderea ordinului de mărire al cristalitelor sub 10^{-4} și se lățesc la continuarea reducerii; lățirea este cu atît mai mare, cu cît este mai mic domeniul coerenței reticulare. La ordine de mărime peste 10^{-4} inelele sînt fragmentate în multe puncte de înnegrire, care sînt distribuite uniform pe fiecare inel.

Sfărîmarea carburilor observată la deformare, dă o explicație de sine stătătoare a înnegririi uniforme și a lățirii liniilor de reflecție la preparatele deformate față de punctele de înnegrire la preparatele nedeformate.

Dacă admitem la sfărîmare o fragmentare lamelară a particulelor de carburi, remarcată de orientarea preferată a liniilor de reflecție, atunci schimbările raportului de intensitate ale liniilor de reflecție și deplasarea lor către valorile unghiurilor maxime de reflecție rezultă din sfărîmarea particulelor de carburi [10].

În timpul izolării electrolitice ale carburilor în urma atacului superficial (partea V, [3 a]) fragmentele de carburi lamelare bidimensionale se dizolvă mult mai rapid decît fragmentele tridimensionale mai mari.

Aspectul inelelor Debye-Scherrer ale carburilor izolate va fi astfel determinat exclusiv de aceste fragmente tridimensionale.

Diagramele nu vor avea scăderi de intensitate sau deplasări ale liniilor către unghiurile de maximă reflecție — care se datoresc fragmentelor bidimensionale — în conformitate cu observațiile lui Andrew și Lee. Dizolvarea selectivă în timpul izolării electrolitice s-a observat de către Wilson (partea V [3 a]).

În ce privește oțelul cu 1,2%C, care prin comprimare la 10% din dimensiunea inițială prezintă încă inele Debye-Scherrer, se poate da explicația că aceasta se datorește acțiunii diferite asupra distrugerii și împrăștierii particulelor de carburi, a simplei presări, față de tragerea prin filiere. La tragere proba este supusă în același timp pe lîngă comprimare și la întindere.

Strivirea particulelor de carburi trebuie să fie indiscutabil mult mai intensă la tragere decît la simpla comprimare. Și împrăștierea particulelor

sfărîmate trebuie să fie mai mare la tragere decît la comprimarea probei. Rezultă că gradul de sfărîmare și împrăștiere al particulelor în cele două cazuri este diferit la același grad de deformare; în timp ce în primul caz dimensiunea particulelor a scăzut în așa măsură și distanțele dintre particule a crescut astfel încît pot dispare inelele Debye-Scherrer, simpla comprimare nu poate duce la așa scădere și la dispariția liniilor de reflecție.

Slăbirea progresivă a liniilor de reflecție la deformări cu reduceri peste 50% pînă la dispariția lor, și reapariția lor mai conturată la revenire se poate explica în mod identic cu schimbările punctului Curie, întrucît toate aceste fenomene corespund între ele.

Creșterea rezistivității electrice și a durității pînă la 300°C, concordă în esență cu interpretarea schimbărilor punctului Curie, și anume cu capitolul ce se ocupă cu schimbările la revenire. Spre deosebire de punctul Curie și de liniile de reflecție, asupra rezistivității electrice (măsurate la 20°C) și a durității, o influență determinantă o au precipitatele coerente de mărime submicroscopică distribuite în mod dispers. Aceste precipitate apar în primul stadiu de descompunere a soluției solide în intervalul de temperatură pînă la 300°C (îmbătrînire artificială), cînd are loc în mod practic separarea întregii cantități de carbon din ferită. Peste 300°C influența lor asupra rezistivității electrice precum și asupra durității scade datorită creșterii lor prin coagulare. Schimbările conductibilității electrice și a durității au loc deci la temperaturi de revenire pînă la 300°C, în timp ce schimbările punctului Curie și a liniilor de reflecție apar numai la temperaturi mai ridicate.

După cum rezultă în interpretarea efectuată, se pot explica și celelalte schimbări, la fel cu cele ale punctului Curie prin sfărîmarea carburilor fără a ține cont de deformările lor plastice. Faptul că aceste schimbări își găsesc o explicare unitară, la fel și schimbările care nu au fost suficient de convingător explicate de către Andrew și Lee, arată că strivirea particulelor de carburi este cauza schimbărilor amintite mai sus.

Primită la redacție la data de 17 februarie 1960.

РАЗРУШЕНИЕ КАРБИДОВ ЖЕЛЕЗА И ЕГО СВЯЗЬ С ИЗМЕНЕНИЯМИ ТОЧКИ КЮРИ И С НЕКОТОРЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ ФИЗИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ, ПРОДЕЛАННЫХ ЭНДРЬЮ И ЛИ.

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе изучались изменения частиц карбидов Fe_3C при деформациях при степенях обжатия выше 50%. Было доказано, что в ходе этих деформаций происходит разрушение и рассеивание частиц.

На основе этого факта было установлено новое толкование физических результатов Эндрью и Ли, полностью пренебрегая пластической деформацией, которой указанные авторы приписывают причину этих изменений.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1—6. Изменения частиц карбидов Fe_3C при деформациях, соответствующих 52—97 % обжатия.

Рис. 1. — Обжатие 52 %, увеличение 1000.
Рис. 2. — Обжатие 76 %, увеличение 1000.
Рис. 3. — Обжатие 86 %, увеличение 1000.
Рис. 4. — Обжатие 86 %, увеличение 1000.
Рис. 5. — Обжатие 97 %, увеличение 1200.
Рис. 6. — Прямое обжатие 60 %.

L'ÉCRASEMENT DU CARBURE DE FER. SES RELATIONS AVEC LES VARIATIONS DU POINT CURIE ET AVEC LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX OBTENUS PAR ANDREW ET LEE

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié les modifications subies par les particules de carbure Fe_3C, lorsque leur déformation dépasse 50%. Ils ont constaté que de telles déformations engendrent la rupture et la dispersion des particules.

En vertu de cette constatation, ils ont élaboré une nouvelle interprétation des résultats physiques obtenus par Andrew et Lee, en faisant abstraction de la déformation plastique à laquelle les auteurs en question attribuent les changements.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1—6. — Modifications subies par les particules de carbure Fe_3C, lors de déformations correspondant à des réductions de 52—97 %.

Fig. 1. — Réduction de 52 %. 1 000 ×.
Fig. 2. — Réduction de 76 %. 1 000 ×.
Fig. 3. — Réduction de 86 %. 1 000 ×.
Fig. 4. — Réduction de 86 %. 1 000 ×.
Fig. 5. — Réduction de 97 %. 1 200 ×.
Fig. 6. — Réduction directe de 60 %.

BIBLIOGRAFIE

1. Б. Г. Лившиц, Б. Н. Орлов, Доклад Акад. наук СССР, *70*, 229, (1950).
2. K. E. Patrick, J. Iron Steel Inst., *185*, Part. 2, 161 (1957).
3. a, b, J. H. Andrew, H. Lee şi alţii, J. Iron Steel Inst. *a.* (partea I—VI) *165*, 146, 166, 370, 374, 376, 382 (1950); (partea VII — discuţii generale) *165*, 389 (1950); *b.* discuţii la lucrările *169*, 133 (1951).
4. F. R. N. Nabarro, J. Iron Steel Inst., *169*, Part 2, 113 (1951).
5. Ж. Ф. Либш, *Структура металлов и свойства.* Москва, 1957, 217.
6. L. Neel, C. R. Acad. Sci., Paris, *224*, 1488 (1947); C. Kittel, Phys. Rev., *70*, 965 (1946).
7. A. Mašin, V. Havel, Czech. J. Phys., *6*, 269 (1956) (partea I — *Partea experimentală*); A. Mašin (partea a II-a — *Partea teoretică* încă nepublicată).
8. O. Bakalíková, A. Mašin, Studii şi cercetări de metalurgie, **V**, *2* (1960).
9. Ch. S. Barrett, *Structure of Metals*, Mc. Graw-Hill, New York, ediţia a 2-a, 1953.
10. K. H. Jack, J. Iron Steel Inst., *169*, 26 (1951); B. E. Warren, Phys. Rev., *59*, 693 (1941).

DESCOMPUNEREA IZOTERMĂ A AUSTENITEI ÎN UNELE OȚELURI DE RULMENȚI

DE

BUȚU ROTENSTEIN și NICOLAE DRĂGAN

Stabilirea cineticii descompunerii izoterme a austenitei și obținerea diagramelor respective (diagrame TTT) constituie o problemă importantă atît din punct de vedere științific, pentru cunoașterea fenomenelor care au loc în intimitatea acestor aliaje complexe supuse diferitelor tratamente termice, cît și pentru practica tratamentului termic în uzine.

Oțelurile pentru rulmenți și, în general, oțelurile aliate cu crom, sau cu crom și alte elemente, au constituit obiectul unor studii numeroase, în legătură cu prezența și particularitățile carburilor de diferite tipuri, cu cinetica transformării acestor carburi, cu repartiția cromului și altor elemente de aliere, în prezența cromului, între soluție solidă și compușii chimici și intermetalici prezenți. În legătură cu aceste fenomene, s-au cercetat influențele modificărilor structurale asupra proprietăților fizico-chimice ale acestor aliaje, în condiții variate de încercare.

Dată fiind însă varietatea mare de aliaje de acest gen utilizate în practică și mai ales posibilităților de lărgire a gamei acestor aliaje, conform cu cerințele actuale ale tehnicii precum și faptul că o dată cu perfecționarea metodelor de cercetare se impune verificarea unor rezultate anterioare, și în prezent cercetătorii acordă atenția lor acestor oțeluri.

Este bine știut faptul că oțelurile de rulmenți prezintă numeroase dificultăți în ce privește aplicarea corectă a diferitelor regimuri de tratament termic. Importanța lor pentru industria constructoare de mașini este enormă și, în consecință, perfecționarea condițiilor de tratament, stabilirea unor scheme corespunzătoare din punct de vedere științific și eficace economic, impun efectuarea în continuare a unor cercetări minuțioase. Obținerea unor asociații de proprietăți mecanice dorite se poate asigura numai prin cunoașterea profundă, științifică, a proceselor care au loc în masa metalului în cursul transformărilor în stare solidă, a cineticii acestor transformări și a fazelor, sau a constituenților care se formează.

Deşi chiar şi în ultimii ani s-au efectuat cercetări privind descompunerea izotermă a austenitei în oţeluri de rulmenţi [1], totuşi, pe de-o parte caracterul oarecum particular al condiţiilor experimentale adoptate, cît şi ipoteza manifestării unor particularităţi cinetice ale trasformărilor în unele oţeluri produse în R.P.R., pe de altă parte, ne-a orientat cercetările spre studiul transformărilor austenitei în unele oţeluri de rulmenţi.

MATERIALUL ŞI METODA DE CERCETARE

Cercetările au fost efectuate pe oţelurile RUL1 şi RUL3 (notaţii după standardul romînesc 1456-50) şi oţelul ŞH15SG (după standardul sovietic).

Conform cu standardele menţionate, compoziţia chimică a oţelurilor de rulmenţi din categoria celor care au constituit obiectul cercetărilor noastre, poate varia în limitele indicate în tabela 1.

Tabela 1

Compoziţia chimică, după STAS 1456-50 şi GOST 801-58 a unor oţeluri de rulmenţi

Calitatea	Conţinutul %					
	C	S	P	Si	Mn	Cr
RUL1	1,05—1,15	max. 0,02	max. 0,027	0,15—0,35	0,2—0,4	0,4—0,7
RUL3	0,95—1,10	„ 0,02	„ 0,027	0,15—0,35	0,2—0,4	1,3—1,65
ŞH15SG	0,95—1,10	„ 0,02	„ 0,027	0,4 —0,65	0,9—1,2	1,3—1,65

Compoziţia chimică a oţelurilor studiate pentru obţinerea diagramelor corespunzătoare ale descompunerii izoterme a austenitei, este indicată în tabela 2.

Tabela 2.

Compoziţia chimică a oţelurilor studiate

Calitatea	Conţinutul %									
	C	Si	Mn	Cr	P	S	Cu	Ni	Mo	Ti
RUL1	1,05	0,19	0,32	0,54	0,014	0,016	0,17	0,017	0,012	urme
RUL3	1,01	0,30	0,34	1,54	0,013	0,017	0,067	0,022	0,03	urme
ŞH15SG	0,93	0,55	1,1	1,35	0,017	0,008	0,16	0,12	0,05	urme

Barele de oţel RUL 1 şi RUL3 au fost obţinute de la Uzinele „Steagul Roşu" din Oraşul Stalin. Ele au provenit din şarje elaborate la Uzinele „Industria Sîrmei" din Cîmpia Turzii. Barele de oţel ŞH15SG au fost obţinute de la „Fabrica de Rulmenţi" din Bîrlad, oţelul fiind elaborat în U.R.S.S.

Pentru cercetarea oțelului RUL 1 s-au folosit bare cu diametrul de 4 mm. Cercetările microscopice privind acest oțel au fost efectuate pe probe provenind din bare cu diametrul de 9 mm. Compoziția chimică a oțelului în bare de 9 mm a fost următoarea : 1,04%C, 0,2% Si, 0,25% Mn, 0,65% Cr, 0,019% P, 0,016% S, 0,15% Cu, 0,018% Ni, 0,013% Mo și urme de titan, ele provenind dintr-o șarjă diferită de cea din care au fost obținute barele cu diametrul de 4 mm.

Cercetările asupra oțelului RUL3 au fost efectuate pe probe extrase din bare cu diametrul de 14 mm, iar barele de oțel ȘH15SG au avut diametrul de 30 mm.

Ca metodă de cercetare a cineticii descompunerii izoterme a austenitei, s-a folosit o metodă magnetică. Instalația pentru studiul transformării a fost o instalație termomagnetică—anizometrul model Akulov. Principiile pe care se bazează metoda și descrierea procedeului de lucru sînt expuse în lucrările [2], [3], [4].

Cercetările termomagnetice au fost completate cu studii microscopice și măsurători de duritate.

Corpurile de probă pentru experiențele efectuate la instalația termomagnetică au fost executate la dimensiunile : diametrul de 3 mm și lungimea de 30 mm. Probele microscopice au avut forma unor discuri cu grosimea de 2 mm. Diametrul acestor probe din oțelul RUL1 (din barele cu diametrul de 9,2 mm) a fost de 7 mm, iar diametrul probelor microscopice din celelalte două oțeluri a fost de 14 mm. Dimensiunile probelor termomagnetice au fost obținute cu toleranța de $\pm$ 0,01 mm, iar toleranța pentru grosimea probelor microscopice a fost de 0,05 mm. Pentru evitarea decarburării la tratamentul termic ulterior, toate probele au fost cromate.

După prelucrarea mecanică finală, probele au fost recoapte la 500°C, timp de o oră, în vid. Acest tratament a fost aplicat în vederea eliminării tensiunilor generate la prelucrarea mecanică. Verificarea omogenității probelor s-a efectuat pe cale magnetică, iar microscopic s-a constatat că la suprafață probele nu erau decarburate.

Pentru studiul transformărilor izoterme ale austenitei, probele au fost austenitizate la temperaturi corespunzătoare, timp de 10 min, după care ele au fost imediat trecute (în max. 2 s) în cuptorul de menținere. Atît austenitizarea cît și menținerea s-au efectuat în băi metalice adecvate. Temperatura băii de austenitizare a fost menținută cu o variație de $\pm$ 5°C, iar temperatura băilor de menținere cu o variație de $\pm$ 1,5°C. Probele microscopice, folosite la studiul descompunerii parțiale a austenitei după menținerea cu timpul necesar, au fost călite într-o soluție de 10% NaOH în apă. Probele microscopice pentru studiul caracterului structurii după menținerea pentru descompunerea completă, sau cît mai complet posibilă a austenitei, au fost răcite în aer. Atacul probelor microscopice s-a efectuat în mod similar procedeului utilizat la studiul oțelului ARC3 [4].

Determinarea punctelor critice ale transformărilor în stare solidă la încălzirea la temperaturi înalte s-a făcut la un dilatometru diferențial.

Punctul de început de formare a martensitei, punctul *Ms*, a fost determinat pe cale microscopică. Metoda întrebuințată, în general este similară celei a lui Greniger şi Troiano [5]. Condițiile de tratament termic la temperaturi joase, au fost însă substanțial modificate, avîndu-se în vedere şi observațiile lui Ramechadran şi Dasarathy [6] pe care le considerăm juste. Determinarea domeniului de temperaturi în care s-au efectuat menținerile pentru stabilirea pe cale microscopică a punctului *Ms* a fost realizată pe cale termomagnetică.

Temperaturile pentru punctul *Ms* determinate pe cale termomagnetică au fost în general mai ridicate. Această deosebire a constatat-o tot cu o metodă magnetică şi Chapman şi Jominy [7]. Ei au atribuit această diferență segregării carbonului, ceea ce nu pare verosimil. Se poate mai curînd presupune că temperatura mai ridicată la care s-a observat punctul *Ms* ar fi fost determinată de stabilizarea austenitei, ca urmare a unei răciri cu viteză mică în domeniul inferior al intervalului intermediar. Experiențele pentru stabilirea punctelor *Ms* au fost efectuate pe probe termomagnetice.

Structura inițială a oțelului supus cercetărilor a fost perlită globulară.

REZULTATE EXPERIMENTALE

1. OȚELUL RUL1

Punctele critice ale oțelului RUL1 pentru barele provenite din ambele şarje au fost determinate la următoarele temperaturi, °C :

Diametrul barelor, mm	A_{c_1}	$A_{c_{cm}}$
4	727	756
9,2	727	760

Probele termomagnetice ca şi cele metalografice au avut în stare recoaptă structura perlitică globulară cu distribuția, mărimea şi forma carburilor corespunzătoare punctajului 4—5, după STAS 1456—50.

Austenitizarea probelor s-a efectuat la temperatura de 820 ± 5°C. Mărimea grăuntelui austenitic, format la această temperatură, a corespuns punctajului 5—6.

Punctul *Ms*, determinat cu metoda microscopică a fost constatat pentru acest oțel la temperatura de 192°C.

În figurile 1—4 se prezintă curbele reprezentînd cinetica descompunerii austenitei la temperaturile : 700, 500, 400 şi 250°C.

În figurile 5—7 se reproduc micrografiile unor probe austenitizate la 820°C şi menținute la temperaturile respective de 600°C (fig. 5), 350°C

(fig. 6) și 250°C (fig. 7), cu durate de menținere suficiente pentru ca descompunerea austenitei să fie completă.

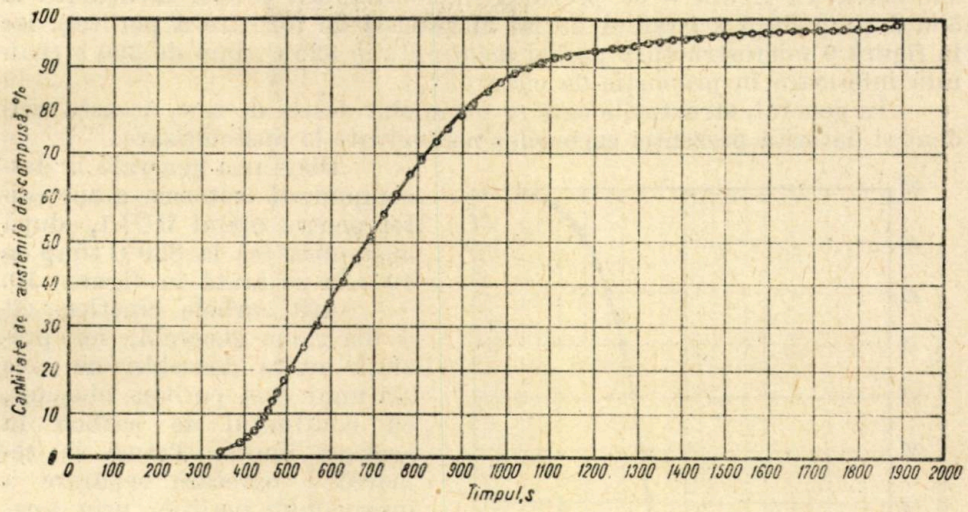


Fig. 1. — Oțel RUL1. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei la temperatura de 700°C.

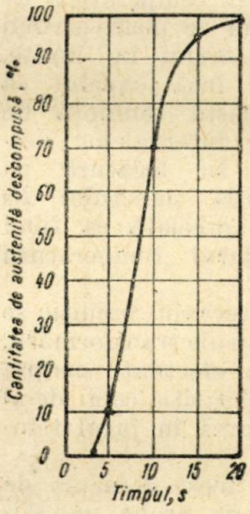


Fig. 2. — Oțel RUL1. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei la temperatura de 500°C.

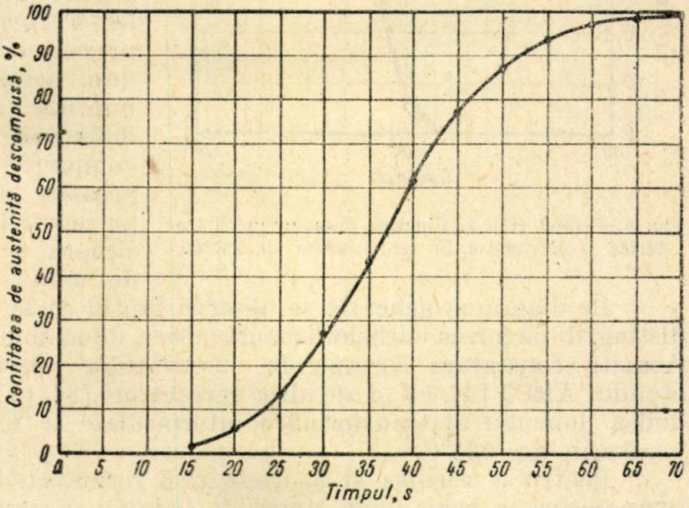


Fig. 3. — Oțel RUL1. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei la temperatura de 400°C.

Pentru a reda o imagine a modului de formare a diferiților constituenți în urma descompunerii izoterme a austenitei, în figurile 8 și 9 se arată micrografiile reprezentînd structurile probelor menținute după

austenitizare la 820°C, la temperaturi sub A_{c_1}, cu durate de menţinere insuficiente pentru desăvîrşirea proceselor de descompunere a austenitei subrăcite. În figura 8 se prezintă microstructura probei menţinute la 550°C timp de 5 s (stadiul iniţial al reacţiei de formare a perlitei), iar în figura 9 microstructura probei menţinute la 325°C timp de 300 s (bainită inferioară în proporţie de circa 45%).

În general, structurile care se obţin sînt destul de fine, aceasta evident şi datorită prezenţei carburilor nedizolvate la austenitizare.

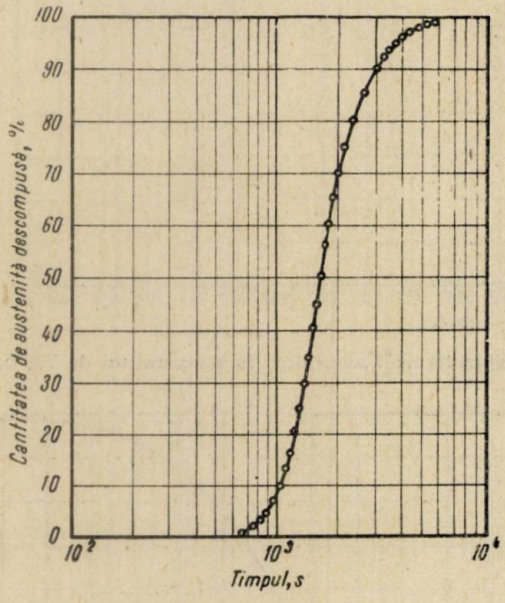


Fig. 4. — Oţel RUL1. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei la temperatura de 250°C.

Diagrama generală a descompunerii izoterme a austenitei pentru oţelul RUL1, după austenitizarea la 820°C timp de 10 min se arată în figura 10.

Atît curbele cinetice, cît şi diagrama generală, nu prezintă multe deosebiri de cele ale unui oţel carbon obişnuit, cu conţinutul de carbon în aceleaşi limite. Totuşi se remarcă o oarecare separare a intervalului perlitic, prin apariţia unei tendinţe de stabilizare a austenitei la temperatura de 500°C. Aceasta se poate atribui prezenţei cromului în limite, deşi reduse, însă capabil să imprime această tendinţă de delimitare a intervalelor descompunerii. În legătură cu aceasta poziţia punctului *Bs* ar putea fi apreciată ca fiind situată în jurul temperaturii de 500°C.

Pe diagrama generală se observă faptul că în intervalul bainitic se disting, după forma curbelor izoaustenitice, două domenii ale transformării. Această constatare corespunde observaţiilor noastre efectuate asupra oţelului ARC3 [4], cît şi ale altor cercetători [8], [9]. Apariţia celui de-al doilea domeniu al transformării intermediare se remarcă în jurul temperaturii de 335°C.

Pentru a verifica şi la acest oţel formarea, în acest domeniu de temperaturi, a celor două tipuri de bainită, o grupă de probe metalografice au fost austenitizate la 1 100°C, în atmosferă de argon, şi menţinute la diferite temperaturi situate sub punctul A_{c_1}, în cadrul intervalului intermediar. În figura 11 se prezintă microstructura probei menţinută, după austenitizare, timp de 290 s la 350°C. La microscop se constată prezenţa bainitei superioare de culoare gri închis, cu suprafaţa ridată, a bainitei inferioare, de culoare gri-negru şi a fondului austenito-martensitic.

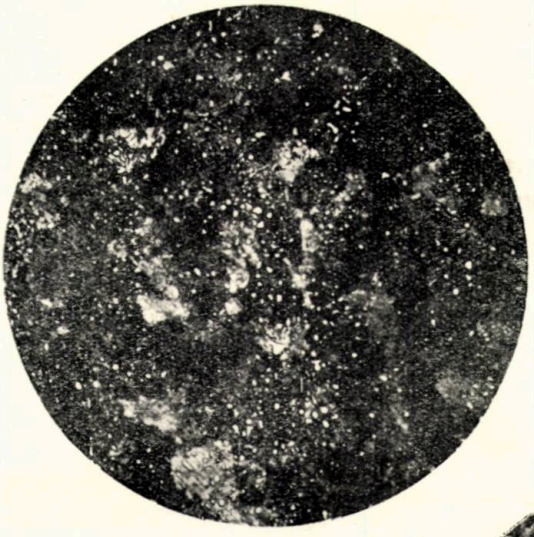


Fig. 5. — Oţel RUL1. Microstructura probei menţinute, după austenitizarea la 820°C, timp de 80 s la 600°C. × 500.

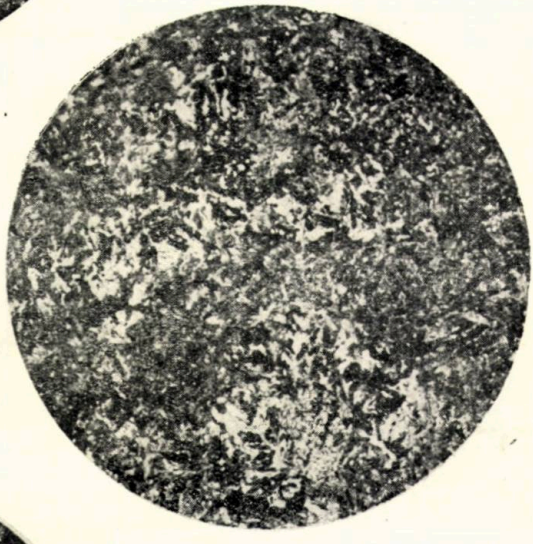


Fig. 6. — Oţel RUL1. Microstructura probei menţinute, după austenitizarea la 820°C, timp de 290 s la 350°C. × 500.

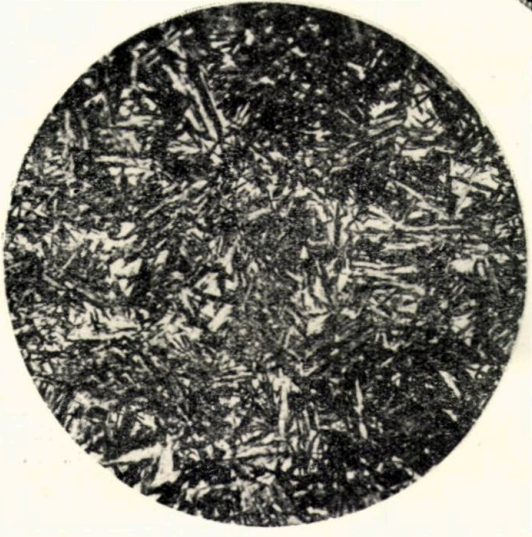


Fig. 7. — Oţel RUL1. Microstructura probei menţinute, după austenitizarea la 820°C, timp de 1 h la 250°C. × 500.

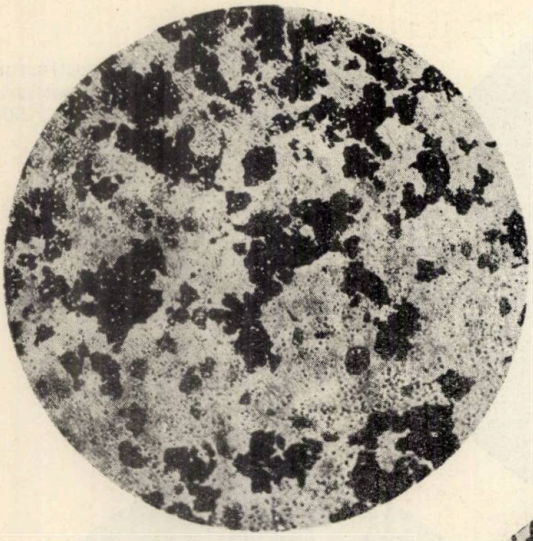


Fig. 8. — Oţel RUL1. Microstructura probei menţinute, după austenitizarea la 820°C, timp de 5 s la 550°C. × 320.

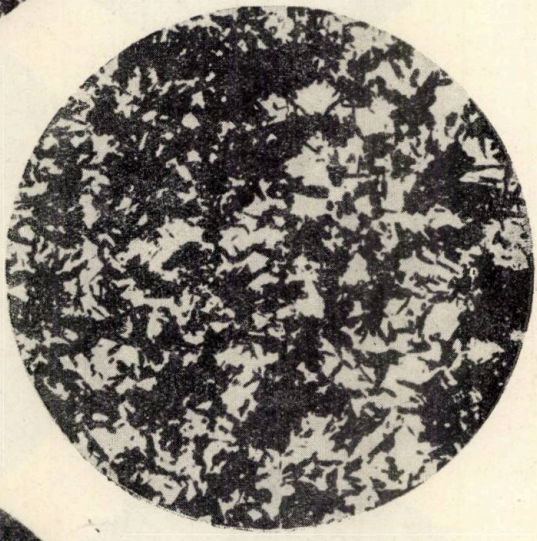


Fig. 9. — Oţel RUL1. Microstructura probei menţinute, după austenitizarea la 820°C, timp de 300 s la 325°C. × 500.

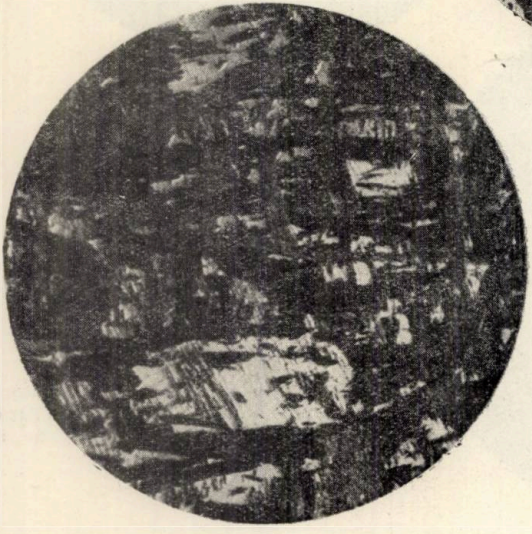


Fig. 11. — Oţel RUL1. Microstructura probei menţinute, după austenitizarea la 1100°C, timp de 290 s la 350°C. × 500.

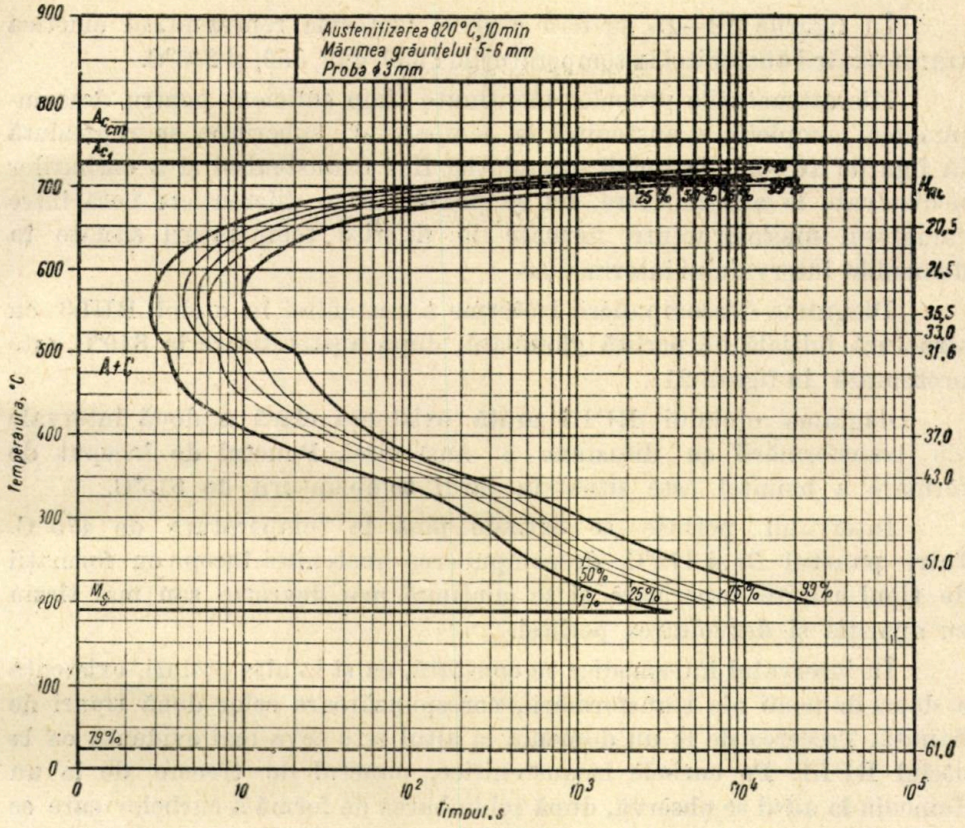


Fig. 10. — Diagrama descompunerii izoterme a austenitei pentru oțelul RUL1.

2. OȚELUL RUL3

Punctele critice ale oțelului RUL3 au fost determinate la următoarele temperaturi, °C :

A_{c_1}	$A_{c_{cm}}$
740	785

Austenitizarea probelor s-a efectuat la temperatura de 840 $\pm$ 5°C. Mărimea grăuntelui austenitic la temperatura de austenitizare a fost corespunzătoare punctajului 8. În urma austenitizării la temperatura menționată, carburile, evident, s-au păstrat, în foarte mare măsură, influențînd astfel substanțial cinetica transformării.

Punctul *Ms*, determinat pe cale metalografică, după austenitizarea la temperatura menționată, a fost situat între 242 și 245°C.

În figurile 12—15 se dau curbele izoterme reprezentînd cinetica transformării austenitei la temperaturile : 650, 400, 350, şi 275°C.

Microstructurile probelor menţinute timp suficient pentru descompunerea completă a austenitei la temperaturi subcritice se reprezintă în figurile 16—20. Datorită granulaţiei fine a austenitei şi a carburilor nedizolvate la austenitizare, nu se poate face o diferenţiere netă între caracterul microstructurii formate la diferite temperaturi situate în domeniile intervalului intermediar.

Diagrama descompunerii izoterme a austenitei în oţelul RUL3 cu structură iniţială de perlită globulară, după austenitizare la 840°C, este prezentată în figura 21.

Diagrama oţelului RUL3 arată existenţa clară a două intervale ale transformării cu difuziune a austenitei. Punctul de început de formare a bainitei este situat în jurul temperaturii de 515°C.

Intervalul perlitic se extinde pînă la temperatura de 475° C. Între punctul *Bs* şi 475°C, descompunerea austenitei începe cu formaţii de tipul bainitei superioare şi se continuă mai devreme sau mai tîrziu cu apariţia şi dezvoltarea perlitei.

În intervalul intermediar se constată, ca şi la alte oţeluri, existenţa a două domenii ale transformării, corespunzătoare celor două tipuri de bainită. Trecerea de la un domeniu la altul este ceva mai evidentă ca la oţelul RUL1. Pe curbele izoaustenitice, punctul de trecere de la un domeniu la altul se observă, după schimbarea de formă a curbelor care se produce în jurul temperaturii de 335°C.

Pentru a clarifica modul de formare a diferiţilor constituenţi în unele domenii de temperaturi, un grup de probe metalografice au fost austenitizate timp de 10 min la temperatura de 1 100°C. Aceasta a permis trecerea în soluţia solidă a carburilor. Mărimea grăuntelui austenitei format la această temperatură corespunde punctajului 1. În prealabil probele au fost omogenizate în vid, la temperatura de 1 150°C, timp de cinci ore.

În urma austenitizării la temperatură înaltă (1 100°C) cinetica descompunerii ulterioare a austenitei s-a modificat, în special prin deplasarea la dreapta a curbelor de început de transformare şi, implicit, a curbelor de sfîrşit de transformare. Acest caracter este, în general, mai pronunţat la temperaturile mai joase de transformare izotermă. Este bine-cunoscut faptul că aceasta se datoreşte gradului mai înalt de aliere a soluţiei solide stabile la temperaturi înalte, prin dizolvarea carburilor, precum şi creşterii grăuntelui austenitic.

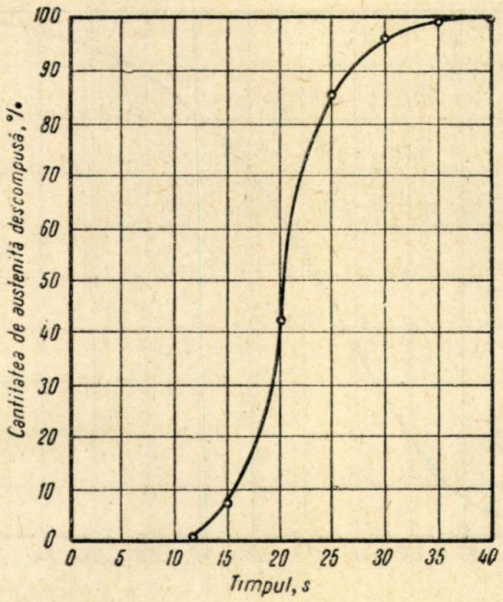


Fig. 12. — Oțel RUL3. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei la temperatura de 650°C.

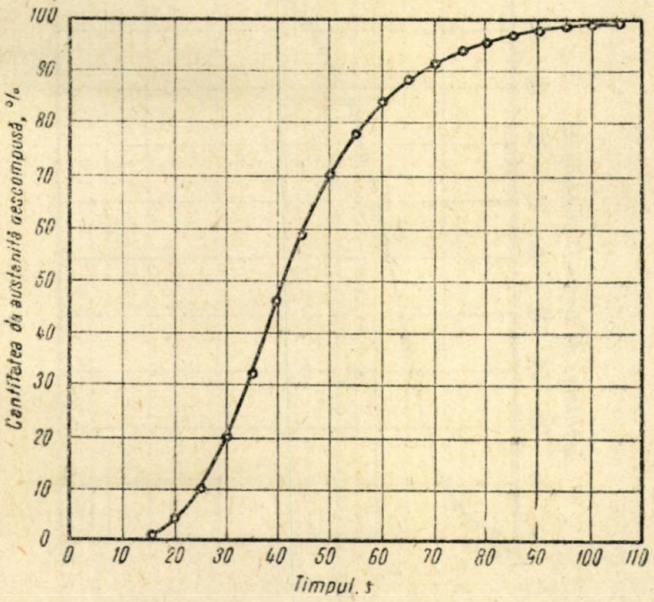


Fig. 13. — Oțel RUL3. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei la temperatura de 400°C

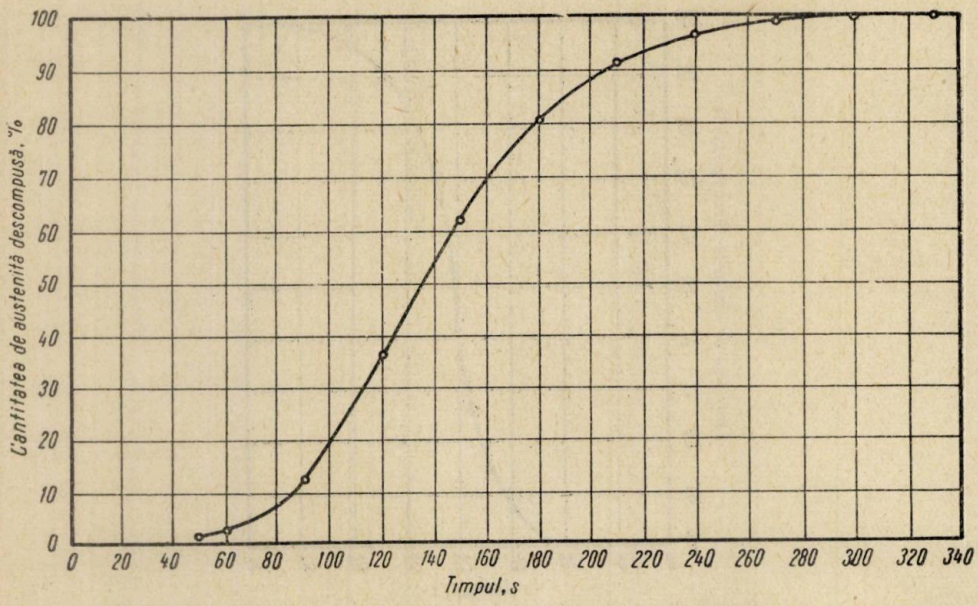


Fig. 14. — Oţel RUL3. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei la temperatura de 350°C.

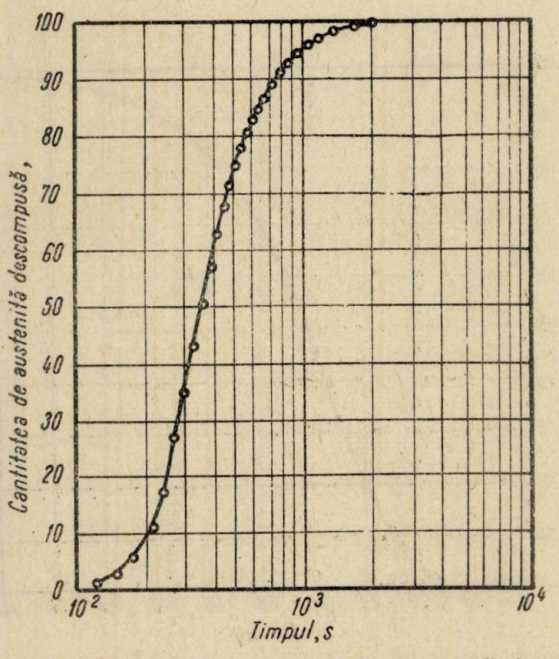


Fig. 15. — Oţel RUL3. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei la temperatura de 275°C.

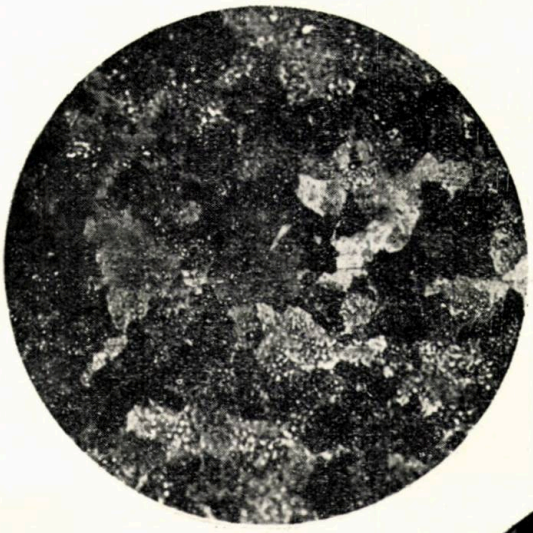


Fig. 16. — Oțel RUL3. Microstructura probei menținute, după austenitizarea la 840°C, timp de 45 s la 650°C. × 500.

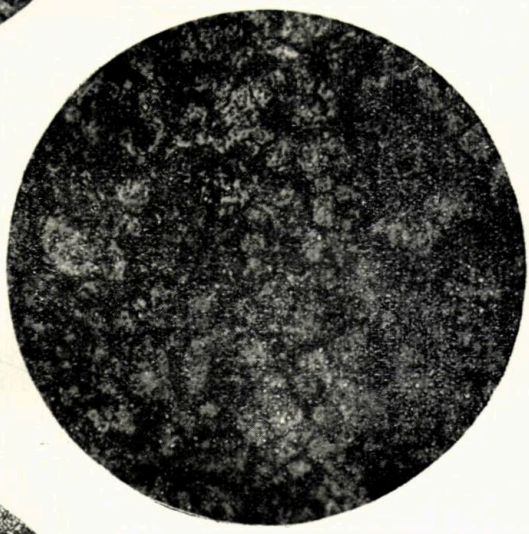


Fig. 17. — Oțel RUL3. Microstructura probei menținute, după austenitizarea la 840°C timp de 35 min la 525°C. × 500.

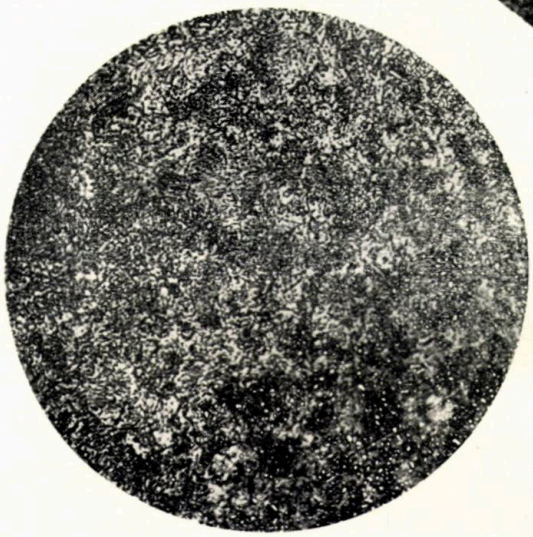


Fig. 18. — Oțel RUL3. Microstructura probei menținute după austenitizarea la 840°C, timp de 35 min la 475°C. × 500.

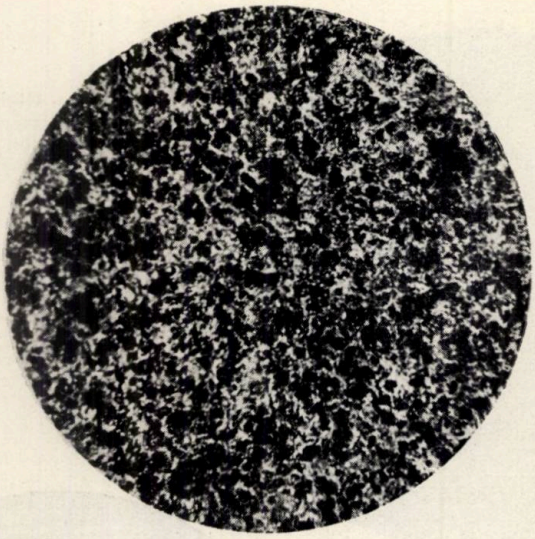


Fig. 19. — Oţel RUL3. Microstructura probei menţinute, după austenitizarea la 840°C, timp de 10 min la 350°C. × 500.

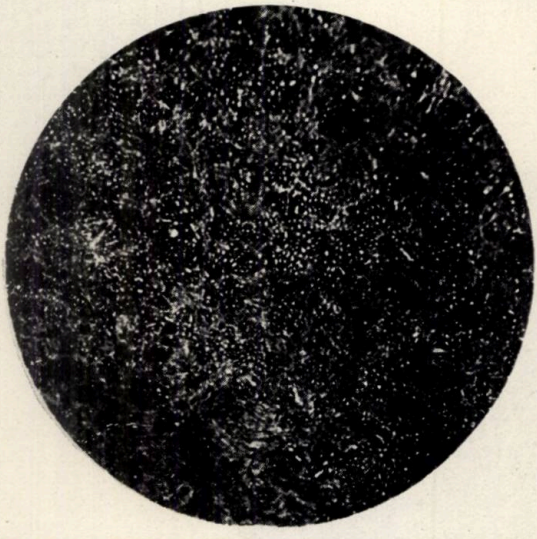


Fig. 20. — Oţel RUL3. Microstructura probei menţinute, după austenitizarea la 840°C, timp de 3 ore la 250°C. × 500.

În continuare, vom prezenta cîteva micrografii mai deosebite ale unor probe tratate în aceste condiții. În figura 22 se observă începutul formării perlitei la rosturile grăuntelui de austenită, după menținerea

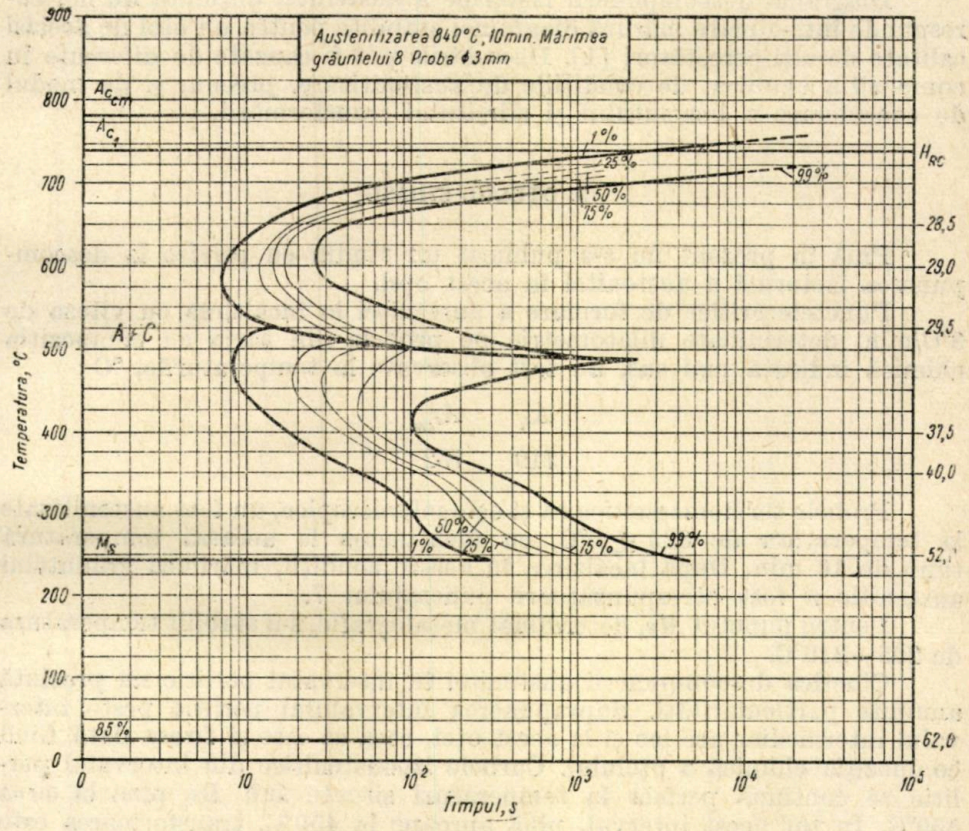


Fig. 21. — Diagrama descompunerii izoterme a austenitei pentru oțelul RUL3.

probei la 675°C timp de 1 min. La 600°C, după numai 25 s, transformarea a afectat mai bine de 60% din austenita subrăcită (fig. 23). Aspecte ale descompunerii parțiale ale austenitei la alte temperaturi din intervalul perlitic se arată în figurile 24 și 25. La 500°C, după 7 min de menținere a probei, la rosturile grăunților de austenită apar colonii de perlită fină în formă de ace și lentile, oarecum asemănătoare ca aspect cu perlita observată de Hultgren și colaboratorii [10] într-un oțel cu 0,51%C și 3,13%Cr, după austenitizarea la 1 300°C și menținerea la 500°C.

La temperaturi joase de menţinere, constituentul format îşi modifică aspectul cu trecerea dintr-un domeniu la altul al transformării intermediare. Prezenţa celor două tipuri de bainită se observă în figura 26 în care se arată microstructura probei menţinute, după austenitizare, timp de 10 min la 325°C.

Diagrama descompunerii izoterme a austenitei obţinută de noi corespunde într-o mare măsură diagramei stabilite pentru un oţel de aceiaşi calitate de alţi cercetători [1]. Deosebirile pot fi cauzate de diferenţe în compoziţia chimică, de condiţiile de austenitizare, precum şi de modul de considerare a începutului şi sfîrşitului transformării.

3. OŢELUL ŞH15SG

Pînă în prezent nu s-a publicat un studiu cu privire la descompunerea izotermă a austenitei în acest oţel.

Punctele critice de formare a austenitei la încălzirea cu viteza de 3°C/min, determinate dilatometric pe probele din şarja cu compoziţia chimică indicată mai sus, au fost observate la temperaturile, °C:

A_{c_1}	$A_{c_{cm}}$
719	762

Probele termomagnetice ca şi cele microscopice, au fost austenitizate la temperatura de 825 ± 5°C, cu menţinerea la această temperatură timp de 10 min. După încălzirea în aceste condiţii, mărimea grăuntelui austenitic a fost corespunzătoare punctajului 7.

Pentru punctul *Ms*, determinat metalografic, s-a stabilit temperatura de 205—210°C.

Cinetica descompunerii austenitei în intervalul perlitic nu prezintă anumite particularităţi. Suprapunerea intervalului perlitic peste intervalul intermediar are loc şi la acest oţel, ceea ce este şi firesc dată fiind compoziţia chimică a oţelului. Curbele izoaustenitice din intervalul perlitic se continuă perfect la temperaturi situate sub *Bs*, pînă la circa 450°C. În tot acest interval, pînă aproape la 450°C, transformarea este completă, deşi între 500 şi 450°C, descompunerea austenitei duce în primele perioade de timp la formarea unor constituenţi de tipul bainitei superioare.

În intervalul intermediar se manifestă, de astă dată mai clar existenţa a două domenii. Deşi forma curbelor izoaustenitice pentru 1% şi 25% austenită transformată nu reflectă această trecere decît prin schimbarea curburii acestor linii, totuşi cinetica transformării la temperaturi cuprinse între 350 şi 450°C, arată şi din punctul de vedere al mersului transformării existenţa celor două domenii.

Între 450 şi 375°C curbele reprezentînd cinetica transformării izoterme a austenitei (fig. 28—30) sînt formate din două bucle. La fel ca şi la oţelul ARC3 cercetat de noi [4], aceste curbe complexe ale descompunerii izoterme reprezintă evident două reacţii succesive. În cadrul

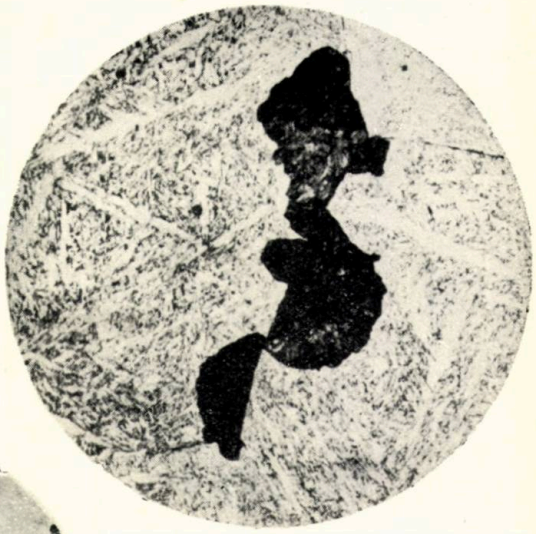


Fig. 22. — Oţel RUL3. Microstructura probei menţinute, după austenitizarea la 1100°C, timp de 60 s la 675°C. × 500.

Fig. 23. — Oţel RUL3. Microstructura probei menţinute, după austenitizarea la 1100°C, timp de 25 s la 600°C. × 320.

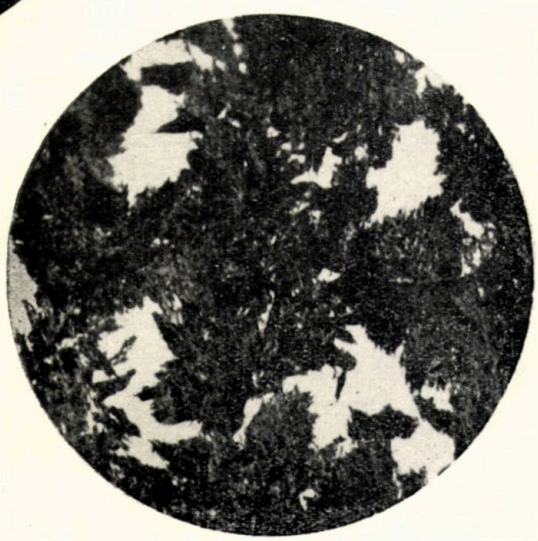


Fig. 24. — Oţel RUL3. Microstructura probei menţinute, după austenitizarea la 1100°C, timp de 3 min la 525°C. × 500.

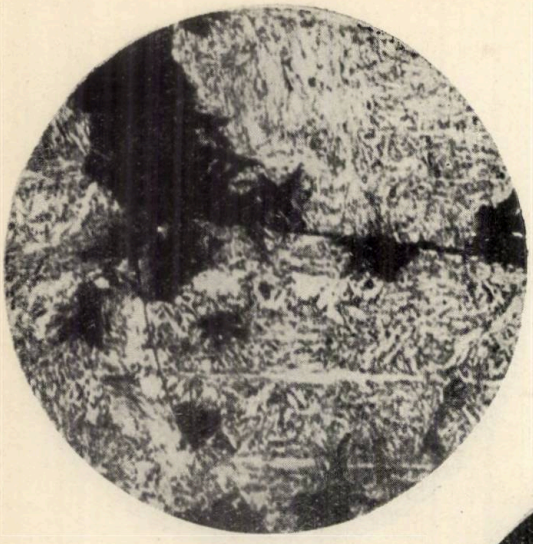


Fig. 25. — Oțel RUL3. Microstructura probei menținute, după austenitizarea la 1100°C, timp de 7 min la 500°C × 500.

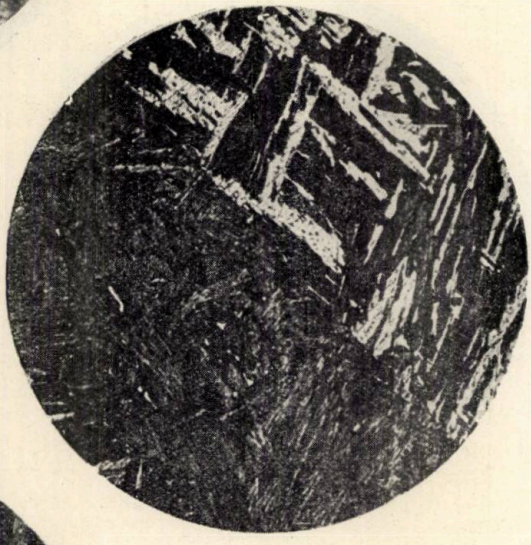


Fig. 26. — Oțel RUL3. Microstructura probei menținute, după austenitizarea la 1100°C, timp de 10 min la 325°C. × 500.

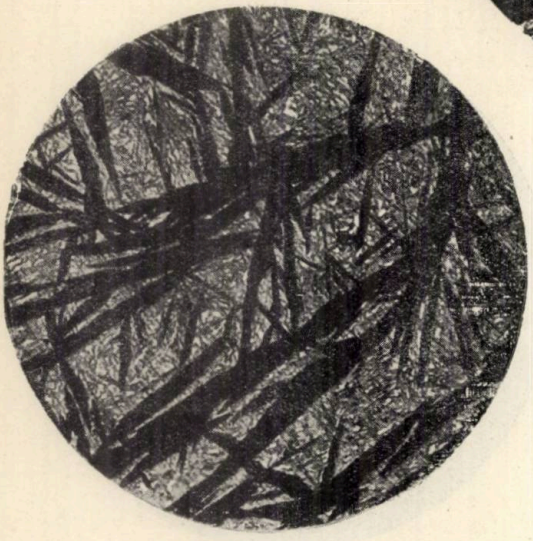


Fig. 27. — Oțel RUL3. Microstructura probei menținute, după austenitizarea la 1100°C, timp de 25 min la 300°C. × 500.

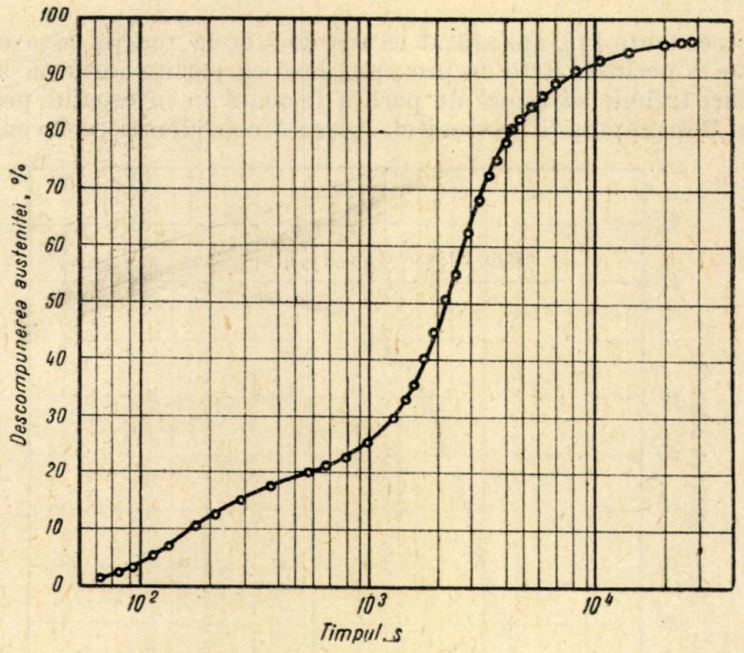


Fig. 28. — Oțel ŞH15SG. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei la temperatura de 450°C.

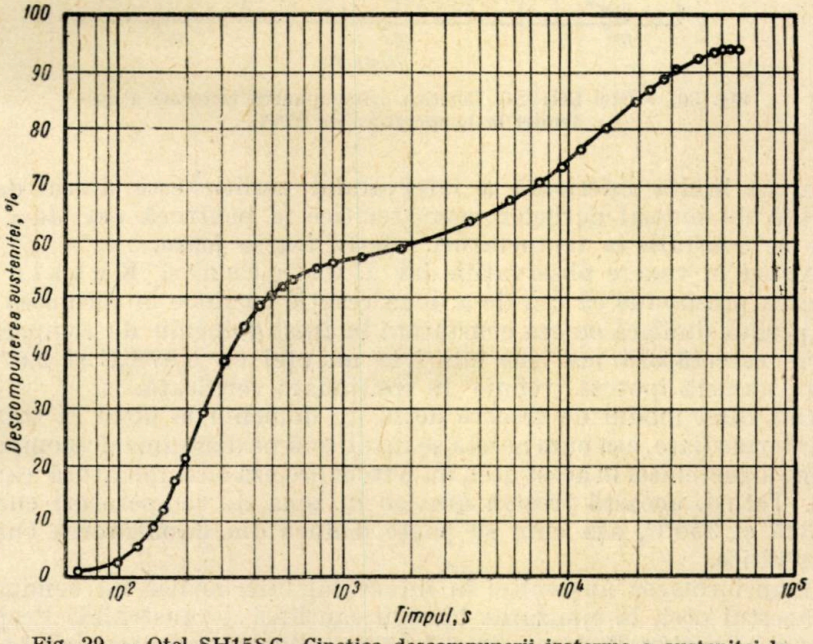


Fig. 29. — Oțel ŞH15SG. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei la temperatura de 400°C.

lucrării precedente [4], am arătat că cea de-a doua reacţie este o reacţie de formare a perlitei. Este de presupus însă că perlita formată la aceste temperaturi trebuie să difere de perlita formată în intervalul propriu-zis perlitic al descompunerii austenitei. Această consideraţie o facem pentru

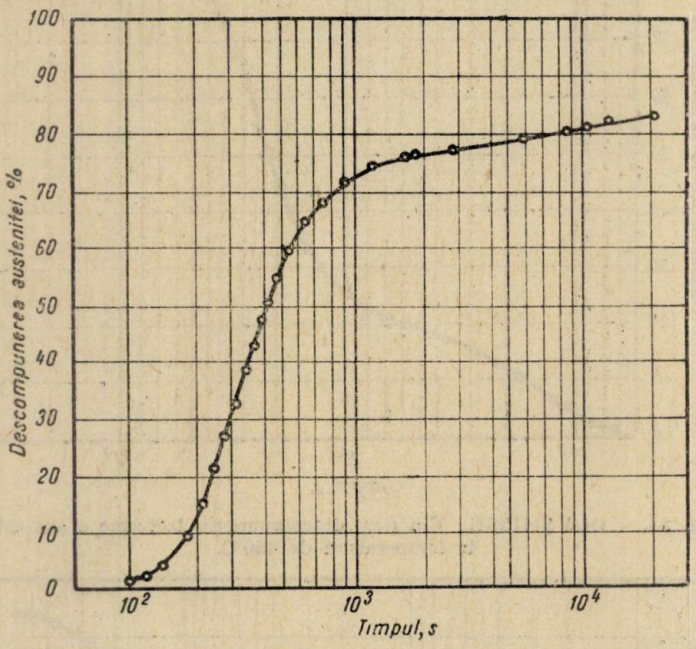


Fig. 30. — Oţel ŞH15SG. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei la temperatura de 375°C.

motivul că limita inferioară a intervalului perlitic este destul de clar conturată de mersul curbelor izoaustenitice şi pentrucă cea de-a doua reacţie se constată la temperaturi relativ foarte joase.

Avînd în vedere observaţiile lui Hultgren şi Kehsin [10] s-ar putea presupune că cea de-a doua reacţie conduce la formarea unui tip de perlită similară cu cea constatată în acest domeniu de temperaturi, de către cercetătorii mai sus citaţi la un oţel cu 0,97%C şi 2,07%Cr. Desigur, această ipoteză trebuie în continuare verificată.

Dat fiind modul de trecere de la un domeniu la altul al transformării intermediare, aşa cum acesta se manifestă pe diagrama descompunerii izoterme a austenitei în acest oţel, nu putem preciza o temperatură caracteristică. Totuşi, această trecere are loc în zona de temperaturi cuprinse între 325 şi 350°C, aşa cum se poate deduce din desfăşurarea curbelor izoaustenitice.

Transformarea austenitei în intervalul intermediar nu conduce, în cazul acestui oţel, la epuizarea întregii cantităţi de austenită. Proporţia de austenită reziduală descreşte o dată cu scăderea temperaturii de menţinere izotermă, fapt care de altfel s-a constatat şi la alte oţeluri.

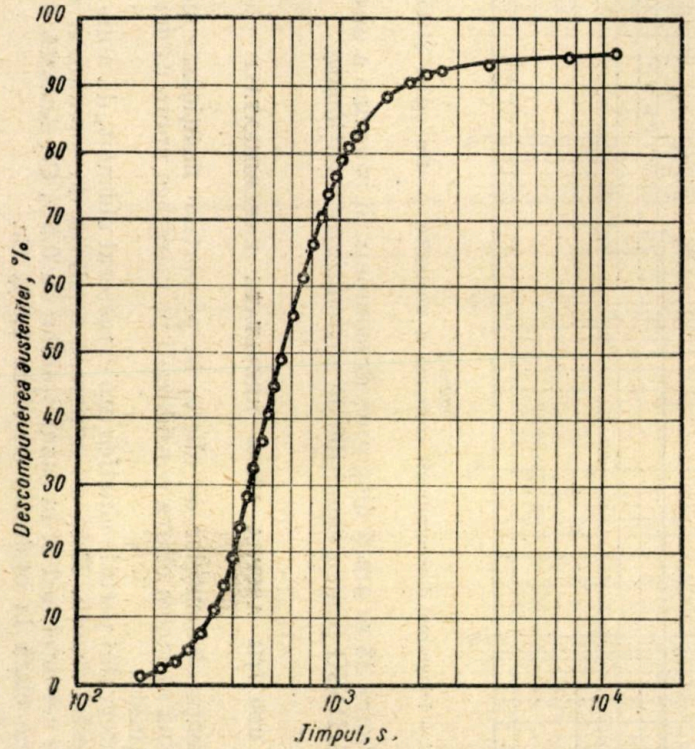


Fig. 31. — Oțel ŞH15SG. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei la temperatura de 350°C.

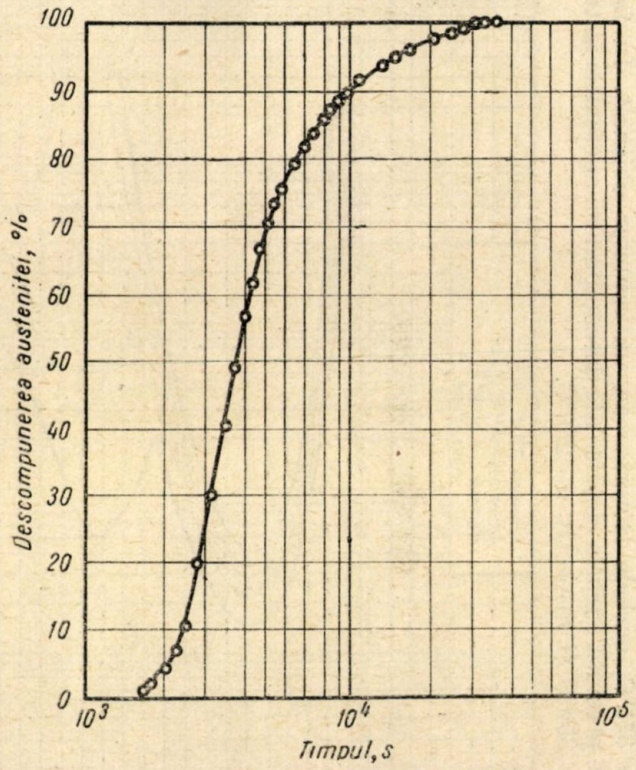


Fig. 32. — Oțel ŞH15SG. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei la temperatura de 250°C.

Sub 375°C, curbele izoterme au un caracter obişnuit. În figurile 31 şi 32 se prezintă curbele cinetice ale descompunerii austenitei la temperatura de 350°C şi respectiv de 250°C.

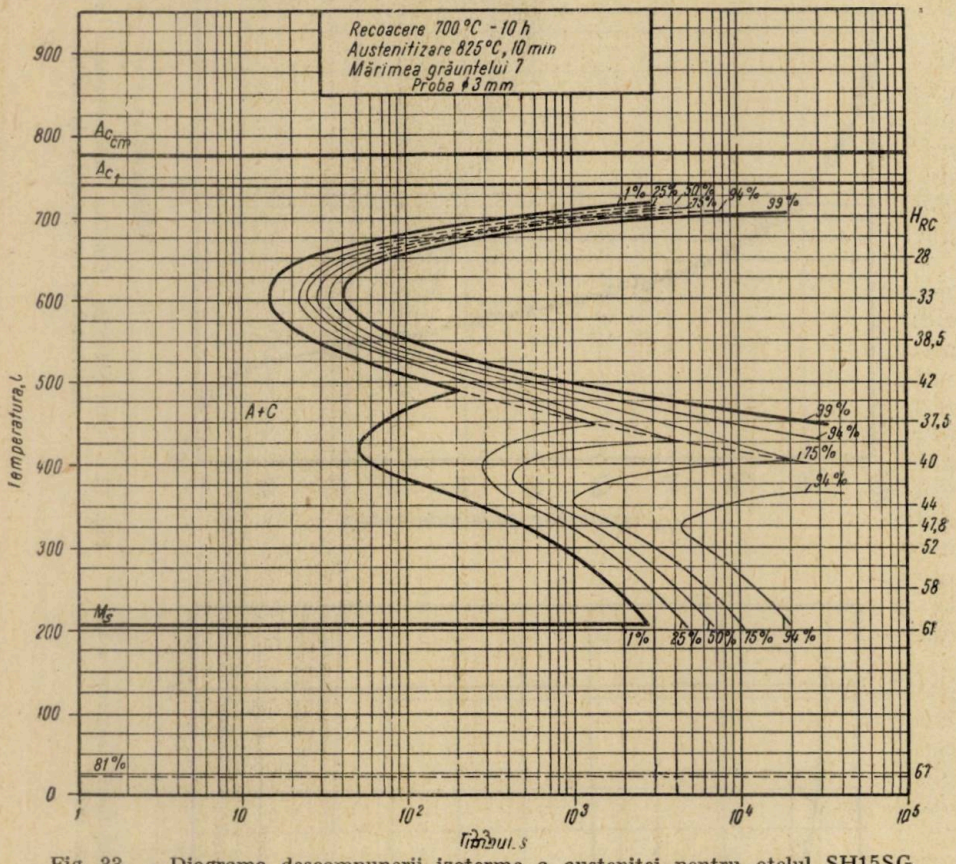


Fig. 33. — Diagrama descompunerii izoterme a austenitei pentru oţelul ŞH15SG.

În figura 33 se arată diagrama descompunerii izoterme a austenitei în oţelul ŞH15SG pentru condiţiile de austenitizare menţionate.

DISCUŢII ASUPRA UNOR REZULTATE EXPERIMENTALE

Prezenţa elementelor de aliere, în proporţiile menţionate mai sus ne determină să facem cîteva consideraţii pe marginea unora dintre rezultatele obţinute.

În intervalul perlitic cinetica are caracterul obişnuit, de mult cunoscut, al acestei reacţii. Este de remarcat tendinţa de separare a acestui interval de cel intermediar în cazul oţelului cu 0,5% Cr. Această diferenţiere devine clară la oţelurile cu circa 1,5% Cr.

În jurul temperaturii de 500°C, cele două intervale ale transformării se suprapun. Suprapunerea, după cum s-a văzut, este evidentă la oțeluri cu conținut în elemente de aliere mai ridicat. În oțelul cu 0,5% Cr nu s-a putut pune în evidență această transformare complexă.

Cercetările efectuate în ce privește cinetica descompunerii austenitei în intervalul intermediar au pus în evidență la toate oțelurile studiate existența unui punct de trecere, pe curbele de început de transformare, de la domeniul superior al intervalului intermediar la cel inferior. Pe celelalte curbe izoaustenitice, trecerea de asemenea se remarcă, însă ea de obicei se manifestă la temperaturi diferite, cu excepție pentru oțelul RUL1. În acest oțel, pe toate curbele reprezentînd diferite cantități de austenită descompusă, trecerea se remarcă la aceeași temperatură.

Este clar deci că, indiferent de oțelul studiat, între 335 și 350°C, pe curbele de început de transformare, și uneori la temperaturi ceva mai ridicate pe celelalte curbe, se manifestă trecerea de la un domeniu la altul al descompunerii austenitei în intervalul intermediar. Această observație confirmă constatările noastre anterioare la oțelul ARC3 [4] și ale altor cercetări pe alte oțeluri [8], [9]. Ipotezele cu privire la procesele care ar determina delimitarea celor două domenii au fost arătate în lucrarea noastră anterioară [4]. O ipoteză despre modificarea proprietăților magnetice ale carburilor în jurul temperaturii la care are loc trecerea de la un domeniu la altul al transformării intermediare nu poate fi acceptată, deoarece, așa cum au constatat Bogacev și Permeakov [11], punctul Curie al carburilor din oțelurile aliate cu crom este situat la temperaturi mai joase decît al cementitei, cromul din compoziția carburii determinînd coborîrea temperaturii corespunzătoare acestui punct.

Cercetările noastre asupra descompunerii austenitei în oțelul ȘH15SG oțel aliat cu crom, siliciu și mangan, au arătat că, în domeniul superior al intervalului intermediar, cinetica proceselor care are loc în acest caz reprezintă particularități similare cu ale cineticii descompunerii austenitei în același domeniu la oțelul ARC3 [4]. Curbele izoterme sînt formate din două bucle, reflectînd dezvoltarea succesivă a două reacții (fig. 28—30). Comun acestor două oțeluri este conținutul de siliciu și mangan în proporții apropiate între ele : oțelul ȘH15SG conține 1,1% Mn și 0,55% Si, iar oțelul ARC3 are un conținut de 1,5% Mn și 1,38% Si. Această apropiere de compoziție ne sugerează ipoteza că tocmai prezența acestor elemente de aliere determină dezvoltarea în acest mod a descompunerii austenitei.

Ipoteza însă trebuie verificată în sensul delimitării acțiunii fiecărui element, și al proporției în care fiecare din ele contribuie la desfășurarea în modul particular arătat a descompunerii soluției solide subrăcite. Este de remarcat însă faptul că prezența carburilor nedizolvate în oțelul hipereutectoid studiat nu împiedică dezvoltarea particulară a acestor reacții.

În lucrarea noastră anterioară [4] am arătat că a doua reacție conduce la formarea perlitei. De notat însă că punctele de început de dezvoltare ale reacției secundare nu se amplasează, atît în cazul oțelului ARC3 cît și a oțelului ȘH15SG în interiorul intervalului perlitic. Acest

interval, la ambele oţeluri, apare destul de bine delimitat pe diagramele generale ale transformării.

Toate acestea ne determină să presupunem că reacţia secundară în domeniul superior al intervalului intermediar conduce la formarea unei perlite deosebite de cea formată normal la temperaturi mai ridicate. Această ipoteză pare a fi în concordanţă cu datele cu privire la descompunerea austenitei în oţeluri aliate cu alte elemente, studiate de Hultgren şi Kehsin [10].

Atît mecanismul prin care siliciul şi manganul contribuie la separarea celor două reacţii observate, cît şi modul de formare a perlitei în cadrul unei zone de temperaturi corespunzătoare domeniului superior al intervalului intermediar, necesită investigaţii ulterioare. În urma acestor investigaţii şi diagramele generale ale descompunerii austenitei în oţelurile studiate de noi, care prezintă reacţii duble în domeniul superior al intervalului intermediar, ar urma să sufere modificări corespunzătoare.

Curbele de început de transformare din diagramele reprezentînd descompunerea austenitei în oţelurile RUL1, RUL3 şi ŞH15SG, precum şi datele cu privire la duritatea probelor tratate izoterm la diferite temperaturi, indică posibilităţi de utilizare a diferitelor scheme de tratament termic secundar (călire izotermă, răcire în trepte ş.a.) care pot fi determinate cu considerarea particularităţilor constructive ale pieselor în cauză.

CONCLUZII

Cercetările experimentale şi analiza rezultatelor ne permit să stabilim următoarele concluzii :

1. Trecerea de la domeniul superior la cel inferior al intervalului intermediar se reflectă pe curbele de început de transformare ale oţelurilor studiate prin apariţia unui punct caracteristic situat în jurul temperaturii de 335°C.

2. Cinetica descompunerii austenitei în domeniul superior al intervalului intermediar pentru oţelul ŞH15SG, care conţine ca elemente de aliere siliciu şi mangan, este similară cu cinetica corespunzătoare pentru oţel ARC3, oţel aliat de asemenea cu siliciu şi mangan.

3. S-au trasat diagramele descompunerii izoterme a austenitei în oţelurile de rulmenţi RUL1, RUL3 şi ŞH15SG.

Primită la redacţie la data de 19 mai 1960.

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД АУСТЕНИТА В ПОДШИПНИКОВЫХ СТАЛЯХ

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе исследовался изотермический распад аустенита для трех подшипниковых сталей со следующим химическим составом : I—1,05%C; 0,54% Cr (сталь RUL-1); II—1,01%C; 1,54% Cr (сталь RUL-3); III—0,93% C; 1,55% Cr; 0,55% Si; 1,1% Mn (сталь ШХ15СГ).

Кинетические кривые были получены термомагнитным методом. Подобным же образом проводилось изучение микроструктуры и определение продолжительности.

При помощи полученных данных были построены диаграммы изотермического распада аустенита для изученных сталей.

Опытные исследования и анализы результатов позволяют установить следующие выводы:

1. Переход от высшей области в нижний промежуточный интервал отражается на кривых начала превращения изученных сталей появлением характеристической точки, расположенной около температуры 335 С.

2. Кинетика распада аустенита в высших областях переходного интервала для стали ШХ15СГ, содержащей как легирующие элементы кремний и марганец, похожа на соответствующую кинетику для стали ARC-3, легированной также кремнием и марганцем.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Сталь RUL-1. Кинетика изотермического распада аустенита при температуре 700° С.

Рис. 2. — Сталь RUL-1. Кинетика изотермического распада аустенита при температуре 500° С.

Рис. 3. — Сталь RUL-1. Кинетика изотермического распада аустенита при температуре 400° С.

Рис. 4. — Сталь RUL-1. Кинетика изотермического распада аустенита при температуре 250°С.

Рис. 5. — Сталь RUL-1. Микроструктура образца, выдержанного 80 сек при 600°С после аустенитизации при 820°С. × 500.

Рис. 6. — Сталь RUL-1. Микроструктура образца, выдержанного 290 сек при 350° С после аустенитизации при 820° С. × 500.

Рис. 7. — Сталь RUL-1. Микроструктура образца, выдержанного 1 час при 250° С после аустенитизации при 820° С. × 500.

Рис. 8. — Сталь RUL-1. Микроструктура образца, выдержанного 5 сек при 550° С после аустенитизации при 820° С. × 320.

Рис. 9. — Сталь RUL-1. Микроструктура образца, выдержанного 300 сек при 325° С после аустенитизации при 820° С. × 500.

Рис. 10. — Диаграмма изотермического распада аустенита для стали RUL-1.

Рис. 11. — Сталь RUL-1. Микроструктура образца, выдержанного 290 сек при 350° С после аустенитизации при 1100° С. × 500.

Рис. 12. — Сталь RUL-3. Кинетика изотермического распада аустенита при температуре 650° С.

Рис. 13. — Сталь RUL-3. Кинетика изотермического распада аустенита при температуре 400° С.

Рис. 14. — Сталь RUL-3. Кинетика изотермического распада аустенита при температуре 350° С.

Рис. 15. — Сталь RUL-3. Кинетика изотермического распада аустенита при температуре 275° С.

Рис. 16. — Сталь RUL-3. Микроструктура образца, выдержанного 45 сек при 650° С после аустенитизации при 840° С. × 500.

Рис. 17. — Сталь RUL-3. Микроструктура образца, выдержанного 35 мин при 525° С после аустенитизации при 840° С. × 500.

Рис. 18. — Сталь RUL-3. Микроструктура образца, выдержанного 35 мин при 475° С после аустенитизации при 840° С. × 500.

Рис. 19. — Сталь RUL-3. Микроструктура образца, выдержанного 10 мин при 350° С после аустенитизации при 840° С. × 500.

Рис. 20. — Сталь RUL-3. Микроструктура образца, выдержанного 3 часа при 250° С после аустенитизации при 840° С. × 500.

Рис. 21. — Диаграмма изотермического распада аустенита для стали RUL-3.

Рис. 22. — Сталь RUL-3. Микроструктура образца, выдержанного 60 сек при 675°С после аустенитизации при 1100° С. × 500.

Рис. 23. — Сталь RUL-3. Микроструктура образца, выдержанного 25 сек при 600° С после аустенитизации при 1100° С. × 320.

Рис. 24. — Сталь RUL-3. Микроструктура образца, выдержанного 3 мин при 525° С после аустенитизации при 1100° С. × 500.

Рис. 25. — Сталь RUL-3. Микроструктура образца, выдержанного 7 мин при 500° С после аустнитизации при 1100° С. × 500.

Рис. 26. — Сталь RUL.3. Микроструктура образца, выдержанного 10 мин при 325° С после аустенитизации при 1100° С. × 500.

Рис. 27. — Сталь RUL-3. Микроструктура образца, выдержанного 25 мин при 300° С после аустенитизации при 1100° С. × 500.

Рис. 28. — Сталь ШХ15СГ. Кинетика изотермического распада аустенита при температуре 450° С.

Рис. 29. — Сталь ШХ15СГ. Кинетика изотермического распада аустенита при температуре 400° С.

Рис. 30. — Сталь ШХ15СГ. Кинетика изотермического распада аустенита при температуре 375° С.

Рис. 31. — Сталь ШХ15СГ. Кинетика изотермического распада аустенита при температуре 350° С.

Рис. 32. — Сталь ШХ15СГ. Кинетика изотермического распада аустенита при температуре 250° С.

Рис. 33. — Диаграмма изотермического распада аустенита для стали ШХ15СГ.

DÉCOMPOSITION ISOTHERME DE L'AUSTÉNITE DANS CERTAINS ACIERS POUR ROULEMENTS

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié, dans le présent travail, la décomposition isotherme de l'austénite dans 3 aciers pour roulements, ayant la composition chimique suivante : I — 1,05% C, 0,54% Cr (acier RUL 1); II — —1,01% C, 1,54% Cr (acier RUL 3); III — 0,93% C, 1,55% Cr, 0,55% Si, 1,1% Mn (acier ŞH 15 SG). Les courbes cinétiques ont été obtenues à l'aide d'une méthode thermo-magnétique. On a également effectué des recherches sur la microstructure et des déterminations relatives à la dureté.

Les auteurs ont construit, à l'aide des données obtenues, les diagrammes de la décomposition isotherme de l'austénite pour les aciers étudiés. Les recherches expérimentales et l'analyse des résultats ont permis de tirer les conclusions suivantes :

1. Le passage du domaine supérieur au domaine inférieur de l'intervalle intermédiaire se manifeste, sur les courbes de commencement de transformation des aciers étudiés, par l'apparition d'un point caractéristique situé à une température d'environ 335°C.

2. La cinétique de la décomposition de l'austénite dans le domaine supérieur de l'intervalle intermédiaire, dans le cas de l'acier ŞH 15 SG, qui contient comme éléments d'alliage le silicium et le manganèse, est similaire à la cinétique correspondant à l'acier ARC3, allié lui aussi avec du silicium et du manganèse.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Acier RUL1. Cinétique de la décomposition isotherme de l'austénite à la température de 700°C.

Fig. 2. — Acier RUL1. Cinétique de la décomposition isotherme de l'austénite à la température de 500°C.

Fig. 3. — Acier RUL1. Cinétique de la décomposition isotherme de l'austénite à la température de 400°C.

Fig. 4. — Acier RUL1. Cinétique de la décomposition isotherme de l'austénite à la température de 250°C.

Fig. 5. — Acier RUL1. Microstructure d'un échantillon maintenu, après l'austénitisation à 820°C, pendant 80 s à 600°C. 500 ×.

Fig. 6. — Acier. RUL1. Microstructure d'un échantillon maintenu, après l'austénitisation à 820°C, pendant 290 s à 350°C. 500 ×.

Fig. 7. — Acier RUL1. Microstructure d'un échantillon maintenu, après l'austénitisation à 820°C, pendant 1 h à 250°C. 500 x.

Fig. 8. — Acier RUL1. Microstructure d'un échantillon maintenu, après l'austénitisation à 820°C, pedant 5 s à 550°C. 320 ×.

Fig. 9. — Acier RUL1. Microstructure d'un échantillon maintenu, après l'austénitisation à 820°C, pendant 300 s à 325°C. 500 ×.

Fig. 10. — Diagramme de la décomposition isotherme de l'austénite pour l'acier RUL1.

Fig. 11. — Acier RUL1. Microstructure d'un échantillon maintenu, après l'austénitisation à 1 100°C, pendant 290 s à 350°C. 500 ×.

Fig. 12. — Acier RUL3. Cinétique de la décomposition isotherme de l'austénite à la température de 650°C.

Fig. 13. — Acier RUL3. Cinétique de la décomposition isotherme de l'austénite à la température de 400°C.

Fig. 14. — Acier RUL3. Cinétique de la décomposition isotherme de l'austénite à la température de 350°C.

Fig. 15. — Acier RUL3. Cinétique de la décomposition isotherme de l'austénite à la température de 275°C.

Fig. 16. — Acier RUL3. Microstructure d'un échantillon maintenu, après l'austénitisation à 840°C, pendant 45 s à 650°C. 500 ×.

Fig. 17. — Acier RUL3. Microstructure d'un échantillon maintenu, après l'austénitisation à 840°C, pendant 35 min à 525°C. 500 ×.

Fig. 18. — Acier RUL3. Microstructure d'un échantillon maintenu, après l'austénitisation à 840°C, pendant 35 min à 475°C. 500 ×.

Fig. 19. — Acier RUL3. Microstructure d'un échantillon maintenu, après l'austénitisation à 840°C, pendant 10 min à 350°C. 500 ×.

Fig. 20. — Acier RUL3. Microstructure d'un échantillon maintenu, après l'austénitisation à 840°C, pendant 3 h à 250°C. 500 ×.

Fig. 21. — Diagramme de la décomposition isotherme de l'austénite pour l'acier RUL3.

Fig. 22. — Acier RUL3. Microstructure d'un échantillon maintenu, après l'austénitisation à 1 100°C, pendant 60 s à 675°C. 500 x.

Fig. 23. — Acier RUL3. Microstructure d'un échantillon maintenu, après l'austénitisation à 1 100°C, pendant 25 s à 600°C. 320×.

Fig. 24. — Acier RUL3. Microstructure d'un échantillon maintenu, après l'austénitisation à 1 100°C, pendant 3 min à 525°C. 500×.

Fig. 25. — Acier RUL3. Microstructure d'un échantillon maintenu, après l'austénitisation à 1 100°C, pendant 7 min à 500°C. 500×.

Fig. 26. — Acier RUL3. Microstructure d'un échantillon maintenu, après l'austénitisation à 1 100°C, pendant 10 min à 325°C. 500×.

Fig. 27. — Acier RUL3. Microstructure d'un échantillon maintenu après l'austénitisation à 1 100°C, pendant 25 min à 300°C. 500×.

Fig. 28. — Acier ŞH15SG. Cinétique de la décomposition isotherme de l'austénite à la température de 450°C.

Fig. 29. — Acier ŞH15SG. Cinétique de la décomposition isotherme de l'austénite à la température de 400°C.

Fig. 30. — Acier ŞH15SG. Cinétique de la décomposition isotherme de l'austénite à la température de 375°C.

Fig. 31. — Acier ŞH15SG. Cinétique de la décomposition isotherme de l'austénite à la température de 350°C.

Fig. 32. — Acier ŞH15SG. Cinétique de la décomposition isotherme de l'austénite à la température de 250°C.

Fig. 33. — Diagramme de la décomposition isotherme de l'austénite pour l'acier ŞH15SG.

BIBLIOGRAFIE

1. * * * MAX PLANK, Institut für Eisenforschung. Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle Verlag Stahleisen, Düsseldorf-Strassburg, 1958.
2. Б. Г. ЛИФШИЦ, *Физические свойства металлов и сплавов.* Машгиз, Москва, 139—141, 1956.
3. B. ROTENSTEIN, Analele Romîno-Sovietice, Seria de metalurgie şi construcţii de maşini, *4*, 161—175 (1956).
4. B. ROTENSTEIN şi N. DRĂGAN, Studii şi cercetări de metalurgie, **IV**, *4*, 493—510 (1959).
5. A. B. GRENIGER, A. R. TROIANO, Transactions, A.S.M., **28**, 575 (1940).
6. E. G. RAMECHADRAN, C. DASARATHY, Journal of the Iron and Steel Institute, 192, july, 268 (1959).
7. R. D. CHAPMAN, W. E. JOMINY, Transactions, A.S.M., **47**, 869—891 (1955).
8. L. W. GRAHAM, H. J. AXON, Journal of the Iron and Steel Institute, **191**, *4*, 361—365 (1959).
9. S. V. RALCLFFE, F. C. ROLLASON, Journal of the Iron and Steel Institute, **191**, *1*, 56—66 (1959).
10. AXEL HULTGREN, KEHSIN KUO, Rev. de Métallurgie, **50**, *12*, 847—867 (1953).
11. И. Н. БОГАЧЕВ, В. Г. ПЕРМЯКОВ, *Отпуск закаленной стали.* Машгиз, Москва, 1950, ст. 29.

REZISTIVITATEA ELECTRICĂ, MĂSURĂ A GRADULUI DE SINTERIZARE

DE

GEORGETA DAN, AURELIA PROTOPOPESCU şi OLGA IVANCIU

Una din problemele de bază a metalurgiei pulberilor este problema apariţiei şi creşterii suprafeţei de contact între particulele de pulberi în procesele de presare şi sinterizare.

Importanţa acestei probleme constă în aceea că mărimea şi caracterul suprafeţelor de contact între particulele de pulbere metalică determină în esenţă toate proprietăţile mecanice şi fizico-chimice ale piesei metaloceramice finite. Aceste proprietăţi în funcţie de mărimea şi caracterul suprafeţelor de contact pot să varieze în limite foarte largi, ceea ce constituie o particularitate specifică metalelor din pulberi şi care determină într-o măsură apreciabilă calităţile de exploatare.

La metalele plastice (Cu, Fe) rolul esenţial în formarea suprafeţelor de contact îl joacă deformaţia plastică a particulelor în timpul sinterizării care asigură creşterea suprafeţelor de contact [1].

În acest caz forţele de deformare sînt tensiunile remanente ce rezultă după presare şi care sînt concentrate în locurile de contact. Sub acţiunea acestor tensiuni la temperatură înaltă, se dezvoltă fluajul metalului, care de obicei în primul stadiu al sinterizării duce la micşorarea suprafeţelor de contact.

În mersul ulterior al sinterizării, rolul principal trece asupra proceselor de migraţie superficială a atomilor de metal şi asupra difuziei volumetrice.

O dată cu creşterea temperaturii, atomii migrează de pe proeminenţele superficiale ale particulelor în adînciturі, particulele pulberii se apropie datorită apariţiei porţiunilor de volum liber (sub acţiunea forţelor de tensiune superficială, şi a forţelor de atracţie interatomică), iar suprafeţele de contact cresc continuu concomitent cu dispariţia porilor [2].

Fenomenele de suprafaţă (de migrare superficială a atomilor) determină caracteristicile de rezistenţă a comprimatelor din pulberi în timpul sinterizării.

Creşterea rezistenţei mecanice şi a conductibilităţii electrice în primele faze ale sinterizării (fără contracţie vizibilă) este condiţionată de reducerea peliculelor de oxizi ce învăluie particulele şi deci de înlocuirea contactelor nemetalice prin contacte metalice şi formarea punţilor de legătură între particule.

În fazele ulterioare ale sinterizării, cînd totuşi contracţia practic nu există, fenomenele de suprafaţă contribuie la sferoidizarea porilor şi la mărirea caracteristicilor de plasticitate. Deci şi în lipsa unor modificări ale densităţii, are loc o creştere a suprafeţelor de contact.

Pe de altă parte, viteza mărită a sinterizării la începutul procesului, se explică prin existenţa în pulberile metalice a unor locuri vacante excedentare (datorită defectelor din reţeaua cristalină) ce condiţionează încetinirea caracteristică a contracţiei. Aceste defecte de provenienţă ereditară sînt în legătură cu procesul de obţinere a pulberii. Cercetările în legătură cu pulberile obţinute electrolitic, reduse, au arătat existenţa unor defecte ale reţelei cristaline.

După cum se ştie, pulberile metalice presate sînt caracterizate prin abaterea de la starea termodinamică de echilibru, corespunzătoare valorii minime de energie liberă. Caracterul de dezechilibru al stării pulberilor metalice este condiţionat de existenţa deformărilor în reţeaua cristalină a pulberilor şi de energia superficială în exces. Acest exces de energie liberă (deosebirea de bază între corpurile disperse şi cele compacte) reprezintă energia liberă de trecere la starea stabilă din punct de vedere termodinamic, adică constituie forţa motoare a sinterizării.

OBIECTUL LUCRĂRII

În lucrarea de faţă, plecînd de la ipoteza că porţiunile de contact sînt porţiuni specifice prin care se realizează trecerea curentului de la o particulă la alta, s-au făcut încercări de a determina, la pulberile de fier şi cupru, modul de formare a suprafeţelor de contact în timpul procesului de presare şi sinterizare, prin metoda măsurării rezistivităţii electrice.

De asemenea, s-au făcut măsurători ale caracteristicilor fizico-mecanice pentru a determina modul de variaţie a acestora cu forţa de presare şi temperatura de sinterizare, în vederea continuării şi, în acelaşi timp, completării unor cercetări experimentale, efectuate anterior [3].

S-au folosit comprimate obţinute din două sorturi de pulberi:

— de fier electrolitic, spectrografic chimic pur, de granulaţie $< 0{,}063$ mm;

— de cupru electrolitic, de granulaţie $< 0{,}063$ mm (seria A) şi de granulaţie $0{,}063-0{,}09$ mm (seria B).

Probele obţinute din pulberea de fier au fost comprimate cu presiuni specifice de 1, 2, 3, 4, 6, 8 t/cm^2, iar cele din pulbere de cupru, cu 0,5; 1; 1,5; 3 şi 5 t/cm^2.

Comprimarea s-a făcut într-o matriţă cilindrică cu diametrul de 10 mm, probele avînd înălţimea aproximativ egală cu diametrul. Nu s-a întrebuinţat nici un liant.

Sinterizarea comprimatelor s-a făcut în atmosferă de hidrogen purificat. Temperaturile au variat între 100°—1 200°C pentru fier și 100°—950°C pentru cupru, din suta în suta de grade, pentru fiecare presiune specifică folosită.

În toate încercările, în afară de măsurători de rezistivitate electrică, s-au făcut măsurători de dimensiuni, greutate și duritate, iar alura curbelor trasate poate fi urmărită în figurile 1—20.

REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETAREA LOR

A. INFLUENȚA TEMPERATURII DE SINTERIZARE ASUPRA CARACTERISTICILOR FIZICO-MECANICE

Urmărind variația rezistivității electrice, cu creșterea temperaturii, măsurată cu dispozitivul și instalația descrise anterior [3], [4], se pot distinge domenii diferite ale temperaturii de sinterizare.

În cazul fierului:

O primă zonă pînă la 100°C caracterizată printr-o scădere lentă a rezistivității electrice cînd are loc eliminarea sub formă de vapori a apei adsorbite de particulele metalice.

O a doua zonă, între 100—300°C în care se observă o cădere bruscă a rezistivității cu creșterea temperaturii, ceea ce se datorește probabil reducerii filmelor de oxizi și deci modificării caracterului contactelor între particule (înlocuirea contactului nemetalic printr-un contact metalic) [5].

În timpul sinterizării, datorită acțiunii hidrogenului purificat, folosit ca atmosferă de sinterizare, peliculele de oxizi de la suprafața particulelor sînt reduse; lichidele și gazele adsorbite de pulbere în timpul presării sînt eliminate mai întîi datorită reacțiilor chimice ale acestora cu hidrogenul, dar apoi sînt antrenate de curentul de gaz care circulă prin cuptorul de sinterizare.

Pentru acest domeniu 100—300°C este caracteristică formarea unor punți de legătură între particule care vin în contact direct. Acest fenomen se datorește creșterii mobilității atomilor de metal reduși din oxizi pe suprafața particulelor. De asemenea, este posibilă și formarea unor punți de legătură între zone ale particulelor care nu sînt în contact direct. Aceste fenomene pot fi explicate prin migrația superficială a atomilor în interstițiile dintre cristale (în zona de acționare puternică a atracției interatomice).

În a treia zonă de temperatură, între 300—500°C, căderea de rezistivitate este mai lentă în toate cazurile de variație a presiunii specifice folosite și corespunde procesului de terminare a reducerii oxizilor.

A patra zonă, între 500—1 200°C, este caracterizată printr-o variație lentă a rezistivității cu temperatura de sinterizare, corespunzătoare proceselor de netezire a suprafețelor de contact ale particulelor, de mărirea contactelor între grăunții concrescuți și de creștere a compactității corpului sinterizat.

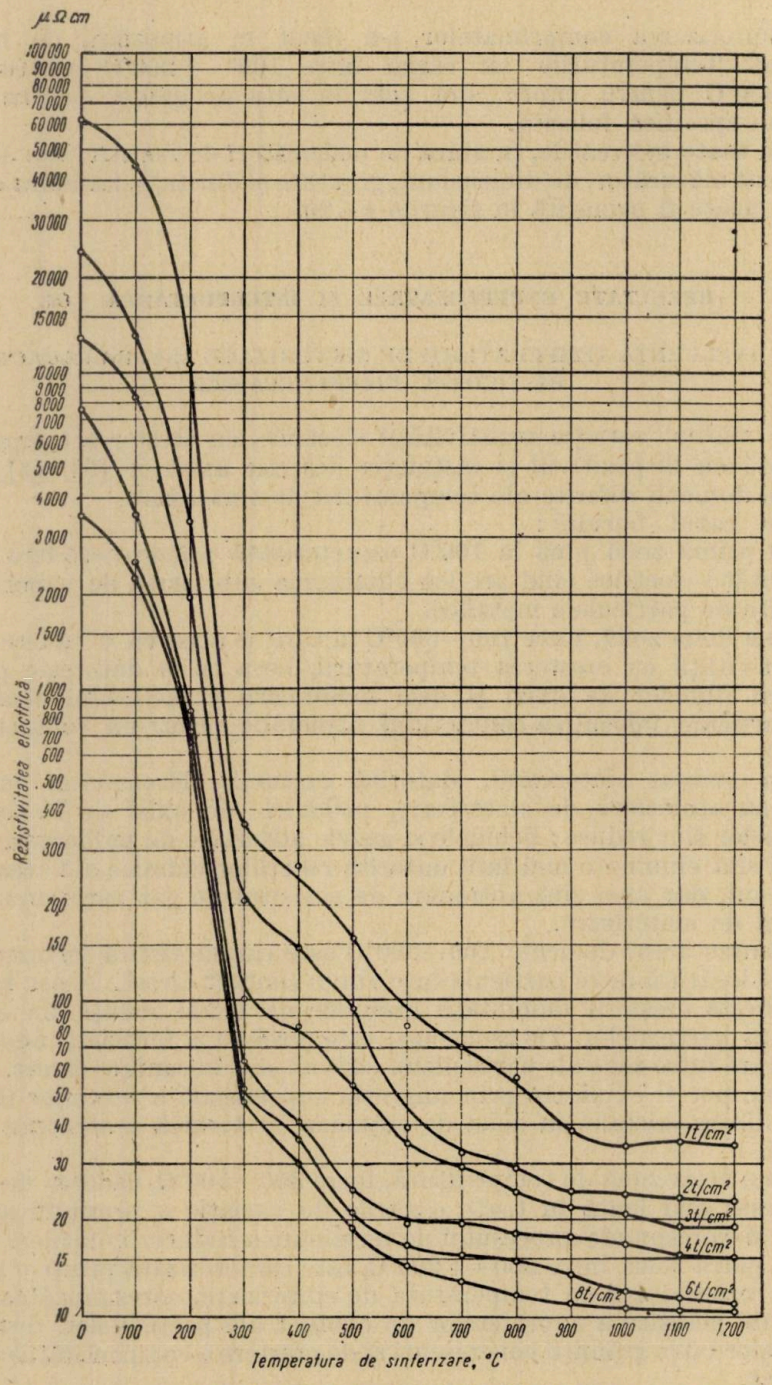


Fig. 1. — Variația rezistivității electrice în funcție de temperatura de sinterizare pentru piesele din pulbere de fier comprimate cu presiuni specifice de 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 6 ; 8 t/cm².

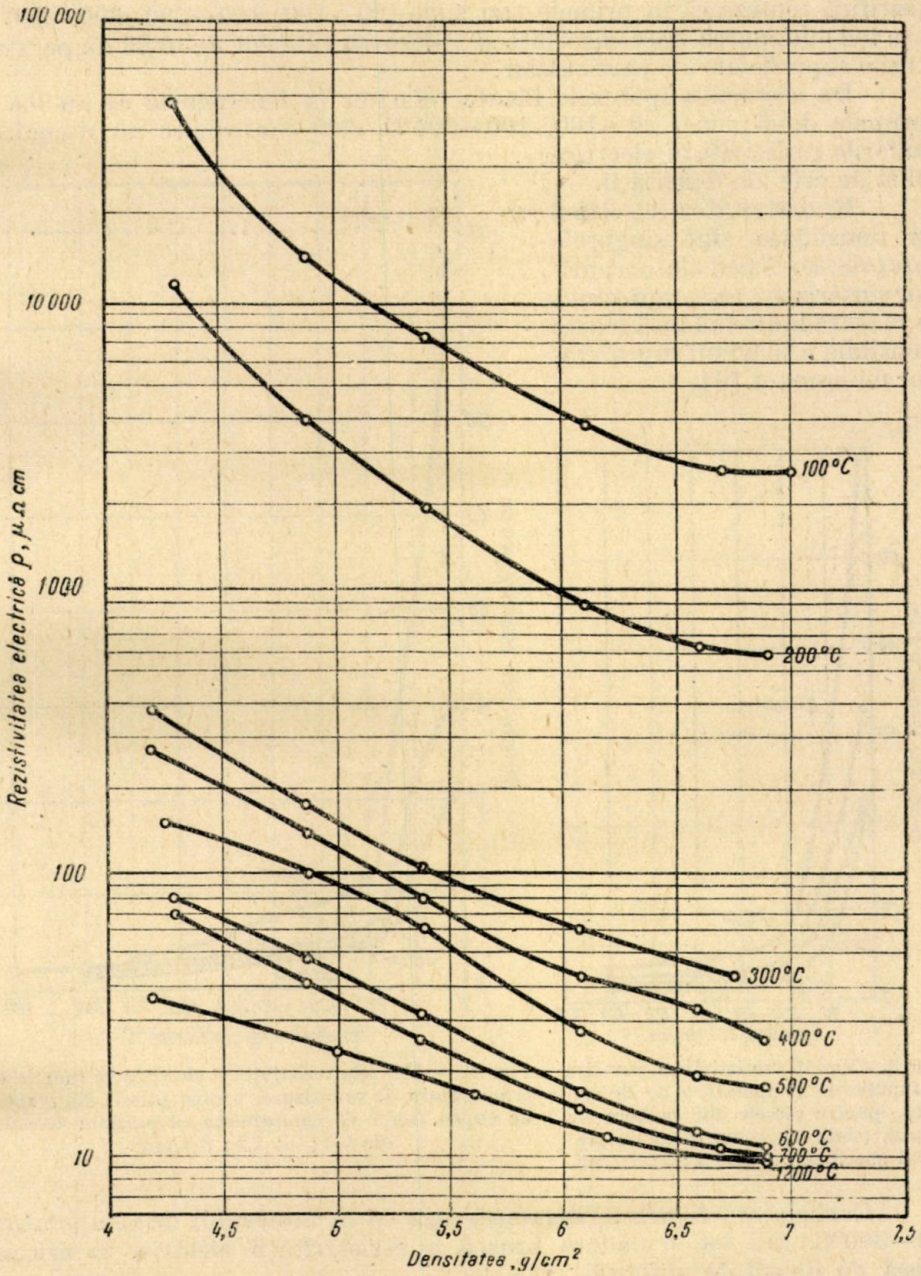


Fig. 2. — Variaţia rezistivităţii electrice în funcţie de densitate pentru piesele din pulbere de fier.

Pierderea în greutate accentuată pînă la temperatura de 500°C justifică ipoteza că în primele trei zone (20—100, 100—300, 300—500°C) are loc eliminarea apei adsorbite şi reducerea filmelor de oxizi de pe straturile superficiale ale particulelor.

De asemenea ipotezele făcute referitor la fenomenele ce au loc în primele două zone, 20—100, 100—300°C, sînt confirmate nu numai de valorile rezistivităţii electrice ci şi de cele ale densităţii.

Rezistivitatea electrică şi densitatea sînt singurele proprietăţi fizice ale corpurilor sinterizate, care reprezintă o măsură indirectă însă foarte sensibilă a mărimii suprafeţelor de contact [6].

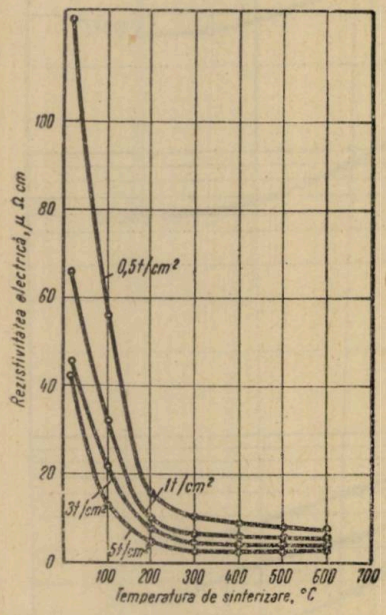


Fig. 3. — Variaţia rezistivităţii electrice în funcţie de temperatura de sinterizare, pentru piesele din pulbere de cupru, (seria *A*) comprimate cu presiuni specifice de 0,5; 1; 3; 5 t/cm².

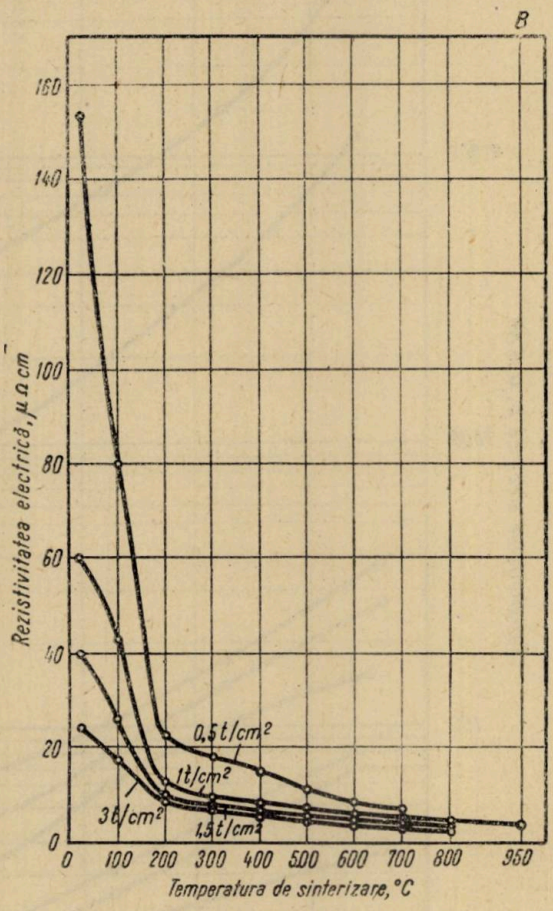


Fig. 4. — Variaţia rezistivităţii electrice în funcţie de temperatura de sinterizare, pentru piesele din pulbere de cupru, (seria *B*) comprimate cu presiuni specifice de 0,5; 1; 1,5; 3 t/cm².

Curbele din figura 2 demonstrează că în intervalul de temperaturi 20—300°C, are loc o cădere bruscă a rezistivităţii electrice la oricare piesă de densitate diferită.

În cazul comprimatelor din pulbere de cupru înainte de sinterizare, rezistivitatea electrică măsurată în aceleaşi condiţii ca şi pentru fier,

prezintă valori ridicate, reprezentînd suma rezistențelor electrice ale particulelor metalice și ale straturilor de gaz adsorbit în timpul presării [5].

Urmărind variația rezistivității electrice cu temperatura de sinterizare se pot distinge de asemenea două zone și anume :

O primă zonă între 20—200°C în care se observă o cădere bruscă a rezistivității cu atît mai mare cu cît forța de presare este mai mică,

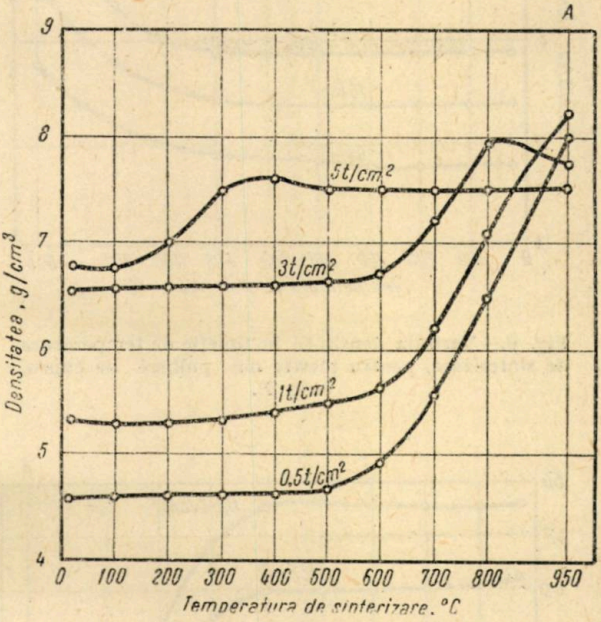


Fig. 5.—Variația densității în funcție de temperatura de sinterizare, pentru piesele din pulbere de cupru, seria *A*.

corespunzătoare procesului de reducere a peliculelor de oxizi și de eliminarea gazelor adsorbite.

Și o a doua zonă între 200—950°C, caracteristică prin rămînerea constantă a valorilor rezistivității electrice. În acest interval are loc terminarea procesului de reducere a oxizilor și creșterea suprafețelor de contact.

Valorile mai mari de rezistivitate electrică la comprimatele obținute din pulbere de granulație 0,09 mm înainte de sinterizare (fig. 4) sînt datorate unei porozități mai mari în acest caz și, deci, existenței unui număr mai redus de suprafețe de contact între particulele metalice, decît în cazul comprimatelor obținute din pulberi de granulație mai mică (fig. 3).

Curbele de variație a densității funcție de temperatura de sinterizare [7] obținute pentru comprimatele din pulberi de cupru de granulații diferite *A* și *B* din figurile 5 și 6, explică prin creșterea densității la temperaturi ridicate, între 500°—950°C, procesul de compactizare a pieselor datorită micșorării porozității așa cum se observă și în figurile 7 și 8.

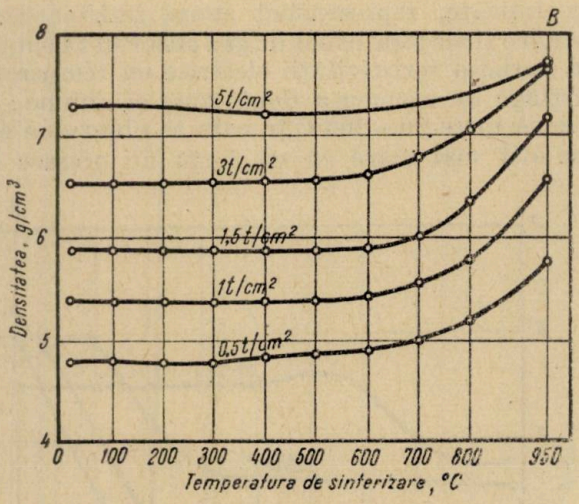


Fig. 6. — Variația densității în funcție de temperatura de sinterizare, pentru piesele din pulbere de cupru, seria *B*.

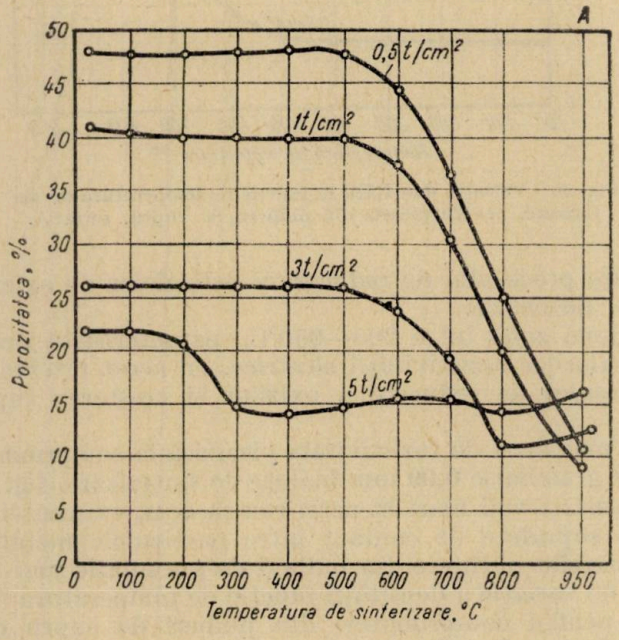


Fig. 7. — Variația porozității în funcție de temperatura de sinterizare, pentru piesele din pulbere de cupru, seria *A*.

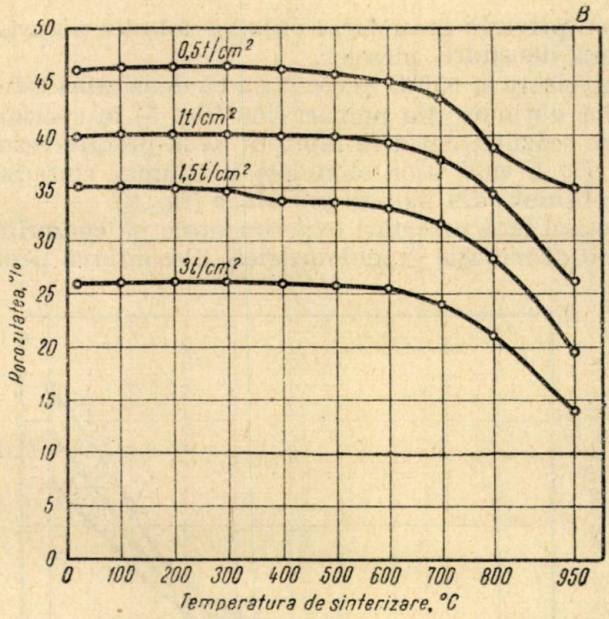


Fig. 8.—Variația porozității în funcție de temperatura de sinterizare, pentru piesele din pulbere de cupru, seria *B*.

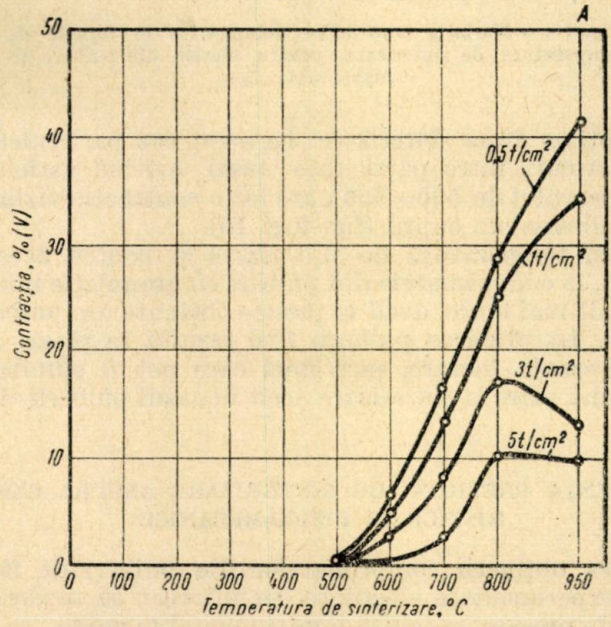


Fig. 9.—Variația contracției volumetrice, în funcție de temperatura de sinterizare, pentru piesele din pulbere de cupru, seria *A*.

În ceea ce priveşte granulaţia pulberii folosite aceasta are o mare influenţă asupra densităţii pieselor.

După sinterizare la 950°C se constată că densitatea este mai ridicată în cazul pieselor obţinute din pulberi fine (fig. 5) în special pentru presiuni de presare scăzute, datorită faptului că la presare rezultă pori mult mai mici, ce pot fi mai uşor eliminaţi în timpul sinterizării, decît în cazul pieselor obţinute din pulberi grosolane (fig. 6).

Sînt necesare încă cercetări experimentale pe comprimate obţinute din pulberi cu o distribuţie granulometrică discontinuă pentru obţinerea

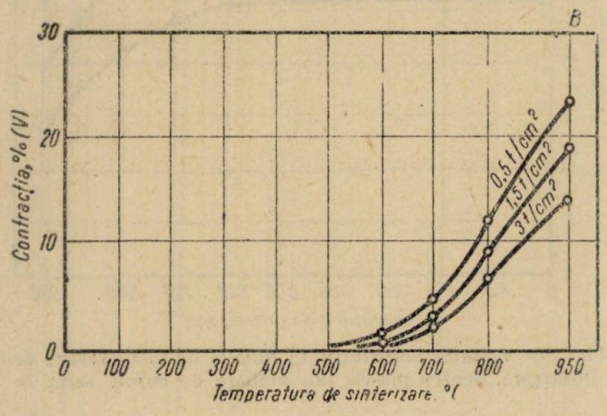


Fig. 10. — Variaţia contracţiei volumetrice în funcţie de temperatura de sinterizare, pentru piesele din pulbere de cupru, seria *B*.

de densităţi optime după sinterizare. În acest caz particulele fine ocupă parţial porii formaţi între particulele mari evitînd astfel porozitatea.

Tot în intervalul de 500—950°, are loc o contracţie vizibilă a comprimatelor din pulberea de cupru (fig. 9 şi 10).

La aceeaşi temperatură de sinterizare şi pentru aceeaşi forţă de presare folosită, la comprimatele din pulberi cu granulaţie mică se observă o contracţie mult mai mare, decît la piesele obţinute din pulberi cu granulaţie mai mare. La presarea pulberii fine rezultă în piesă, aşa cum s-a mai spus în prezenta lucrare, pori mici care pot fi eliminaţi mai uşor şi în cantitate mai mare la sinterizare decît în cazul pulberii de granulaţie mai mare.

B. INFLUENŢA PRESIUNII DE SINTERIZARE ASUPRA CARACTERISTICILOR FIZICO-MECANICE

În vederea obţinerii comprimatelor din pulberi de fier şi cupru, în cercetările experimentale efectuate s-a încercat să se determine presiunea optimă de presare, specifică fiecărui metal în parte.

Este cunoscut din literatura de specialitate faptul că folosind presiuni de presare superioare celei optime, comprimatul nu devine mai

compact, ci din contră se produce o mărire a volumului în timpul sinterizării datorită efectului elastic întîrziat, care constă în relaxarea materialului suprapresat [8].

Analizînd mai întîi comportarea pieselor din pulbere de fier, comprimate cu presiuni de 1—8 t/cm² și sinterizate pînă la temperatura de 1 200°C, s-au făcut următoarele observații :

— Densitatea pieselor crește rapid cu presiunea de presare [9] pînă la 4 t/cm², considerată presiunea optimă în cazul fierului, după care viteza de creștere a densității este foarte redusă, așa cum se observă și în figura 11.

— De asemenea, porozitatea comprimatelor din pulberi de fier este cu atît mai scăzută cu cît forța de presare este mai mare (fig. 12).

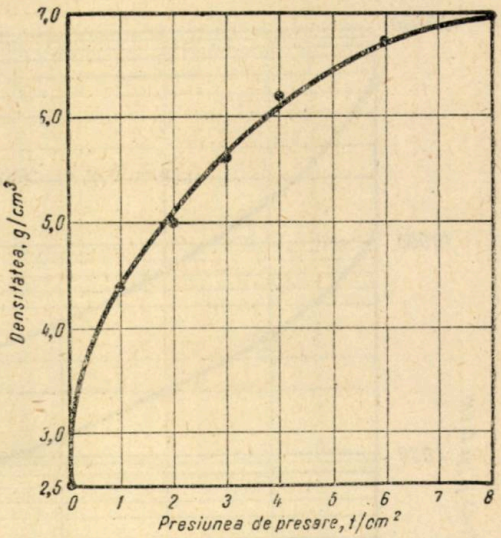


Fig. 11. — Variația densității în funcție de presiunea de presare pentru piesele din pulbere de fier.

Se știe că existența porozității într-un material sinterizat determină diferențierea structurală față

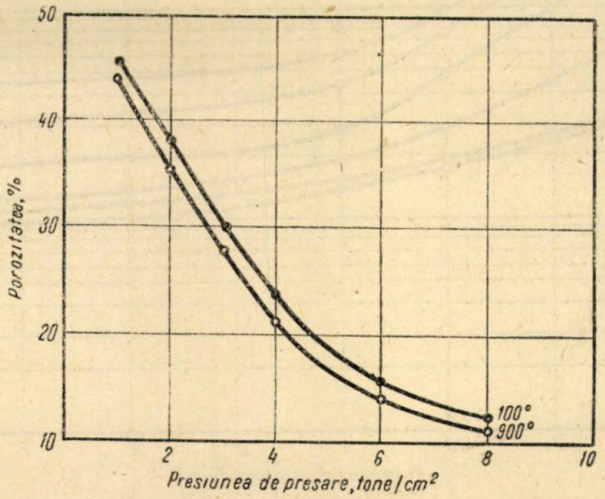


Fig. 12. — Variația porozității în funcție de presiunea de presare pentru piesele din pulbere de fier.

de materialul obținut prin procedeul clasic al topirii. Din punct de vedere practic, porozitatea corpurilor sinterizate poate fi micșorată, însă nu

poate fi eliminată total decît în unele cazuri cu totul particulare (prin tratament mecanic la cald ulterior sinterizării). În majoritatea cazurilor

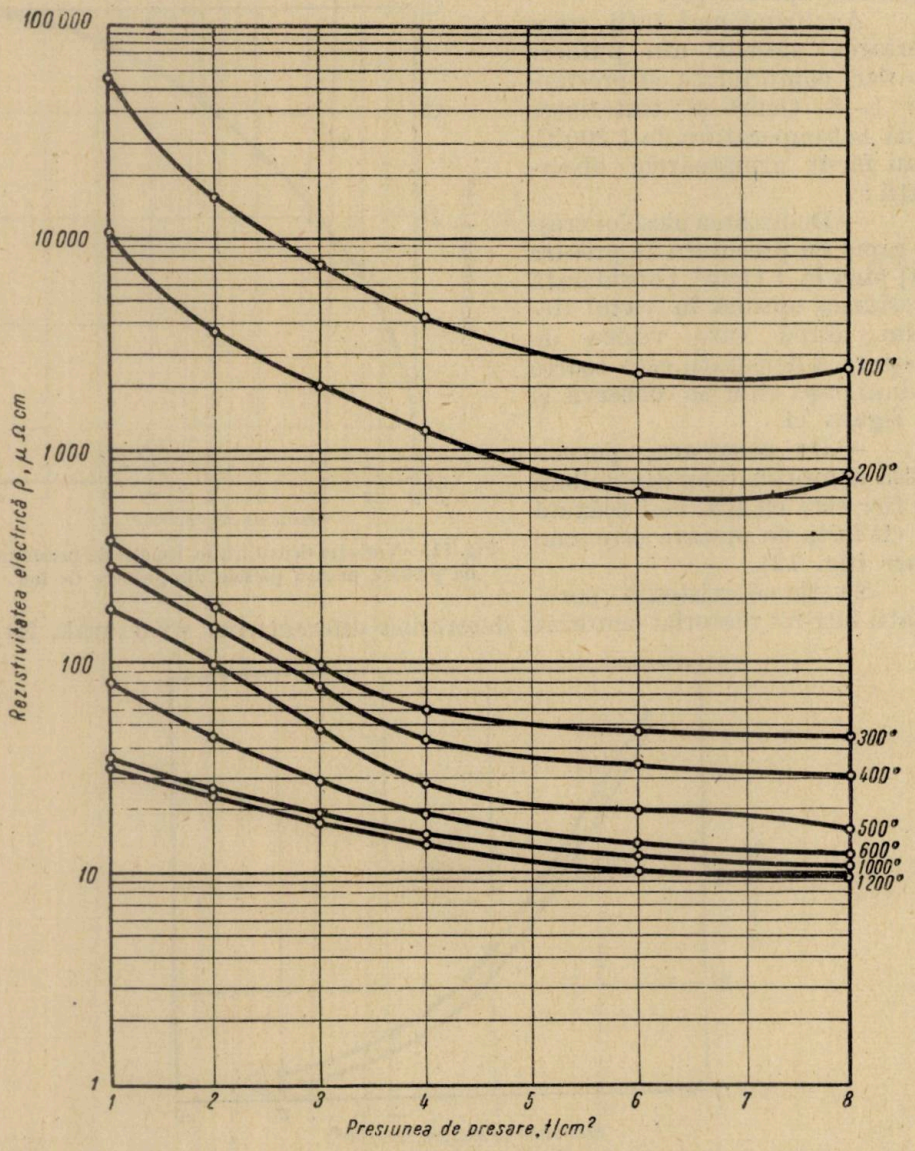


Fig. 13. — Variaţia rezistivităţii electrice în funcţie de presiunea de presare, pentru piesele din pulbere de fier.

prin metalurgia pulberilor se urmăreşte obţinerea de corpuri metalice sinterizate cu o porozitate cît mai mică şi deci cu o densitate cît mai

apropiată de a metalului sau aliajului respectiv compact (6,94 g/cm³ pentru piesa din pulbere de fier presată cu 8 t/cm²).

Porozitatea totală în prezentul studiu a fost determinată prin măsura densității aparente în raport cu densitatea metalelor compacte.

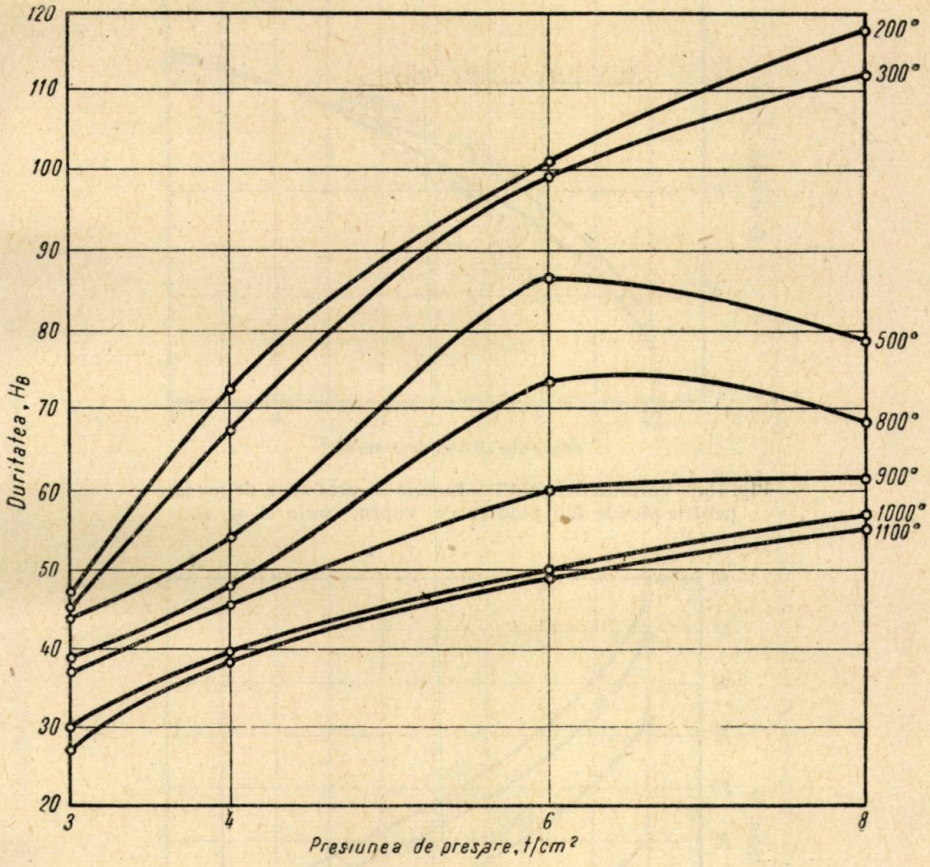


Fig. 14. — Variația durității în funcție de presiunea de presare pentru piesele din pulbere de fier.

— În figura 13 rezistivitatea electrică prezintă valori mai mici la forța de presare de 8 t/cm² decît în cazul pieselor presate cu 1 t/cm², datorită porozității accentuate și deci densității scăzute în cazul presiunilor mici de presare (fig. 2).

— Această explicație este confirmată și de alura curbelor din figura 14 unde se observă o creștere a durității cu presiunea de presare.

Interpretarea încercărilor de duritate asupra produselor comprimate sau sinterizate este însă extrem de dificilă datorită porozităților existente care creează abateri mari ale valorilor de duritate [10].

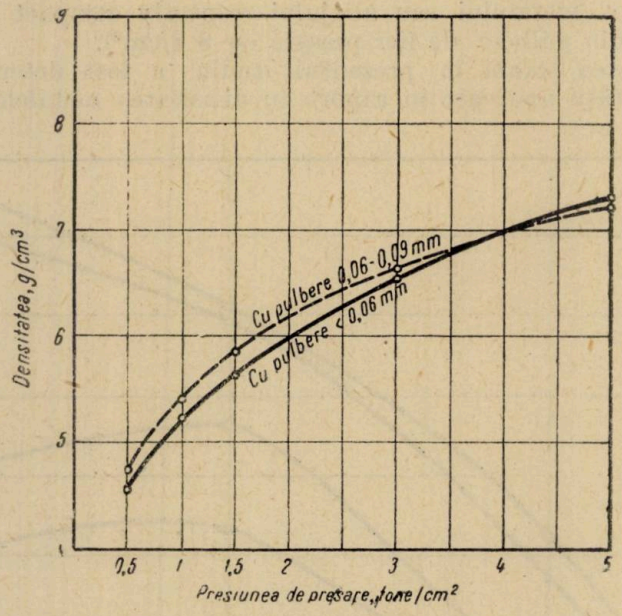


Fig. 15. — Variația densității în funcție de presiunea de presare pentru piesele din pulbere de cupru, seria *A* și *B*.

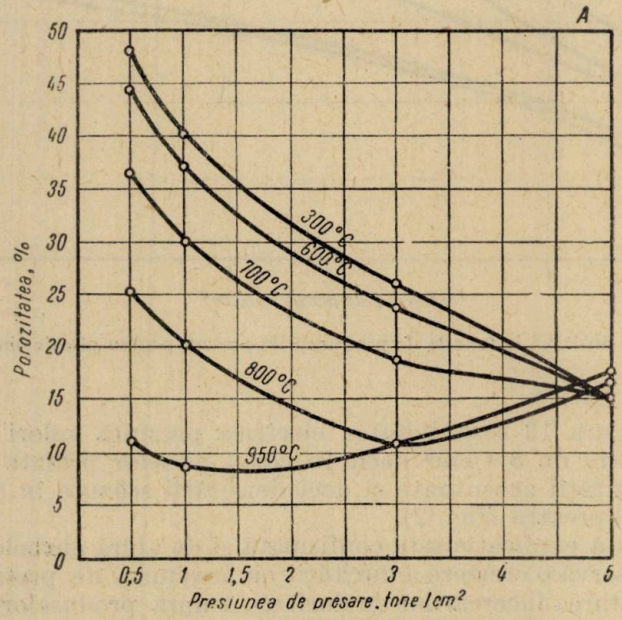


Fig. 16. — Variația porozității în funcție de presiunea de presare pentru piesele din pulbere de cupru, seria *A*.

Aceleaşi observaţii în legătură cu influenţa forţei de presare asupra caracteristicilor fizico-mecanice se pot face şi la comprimatele din pulbere de cupru.

Densitatea creşte cu presiunea de presare (fig. 15). Porozitatea scade cu presiunea de presare (fig. 16). Rezistivitatea electrică de asemenea scade cu presiunea de presare (fig. 18). Duritatea creşte cu presiunea de presare (fig. 20).

În toate cazurile, comprimatele obţinute din pulberi de granulaţie 0,063 mm (Seria A), după sinterizare prezintă caracteristici fizico-mecanice superioare celor din pulberi de granulaţie 0,90 mm (Seria B) : densitate mai mare, porozitate scăzută, rezistivitate mică, duritate mare.

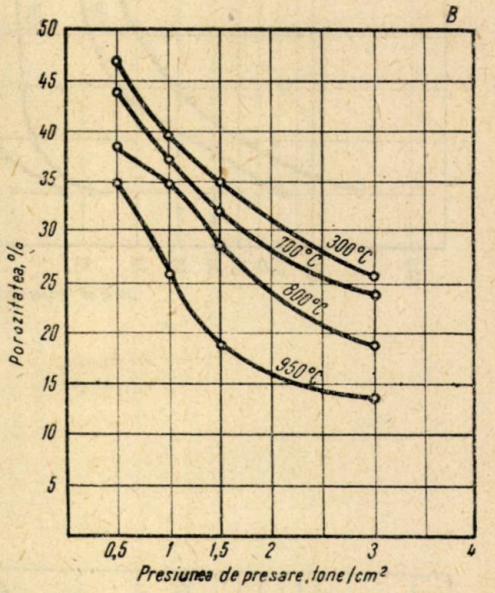


Fig. 17. — Variaţia porozităţii în funcţie de presiunea de presare pentru piesele din pulbere de cupru, seria *B*.

C. RECRISTALIZAREA

Procesul de creştere a mărimii particulelor în timpul sinterizării ca rezultat al recristalizării constă din trecerea atomilor de la o particulă la alta, perpendicular pe zonele de contact dintre suprafeţe [11].

Prin încălzirea unui comprimat poros, mobilitatea atomilor creşte, nu numai în zonele libere ale suprafeţei particulelor ci şi în cele de contact.

Totuşi atomii zonelor de contact rămîn mai puţin mobili decît atomii zonelor libere. De aceea creşterea grăunţilor nu poate începe decît la temperaturi mai ridicate decît temperatura de contracţie.

În special la comprimatele cu porozitate mărită începutul contracţiei precede întotdeauna recristalizarea. În timpul procesului de sinterizare, contracţia este cauzată de migraţia atomilor de-a lungul suprafeţelor particulelor, începînd de la zonele libere către cele de contact. Cu toate că procesul de recristalizare nu provoacă în mod direct contracţia, el o favorizează totuşi, micşorînd în timpul creşterii grăunţilor rezistenţa lor mecanică prin regruparea puternică a atomilor.

Principalele caracteristici care determină apariţia procesului de recristalizare în pulberile metalice sînt următoarele :

1. În metalele compacte gradul de izolare al grăunţilor este aproape nul, rezistenţa legăturii între grăunţi este mare, iar porozitatea neglijabilă. Ca urmare, orice schimbare în interiorul unui grăunte (variaţia formei

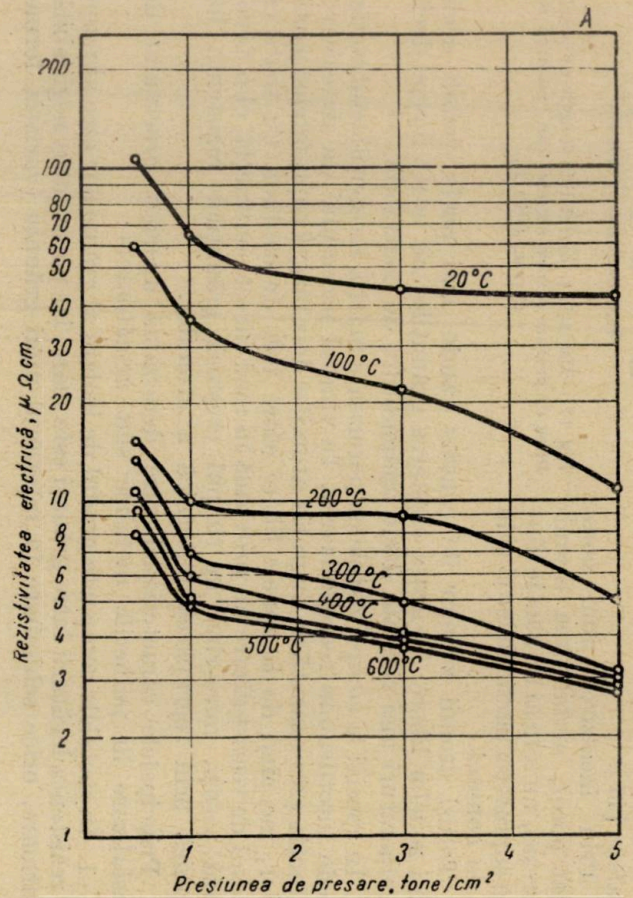


Fig. 18. — Variația rezistivității electrice în funcție de presiunea de presare, pentru piesele din pulbere de cupru, seria *A*.

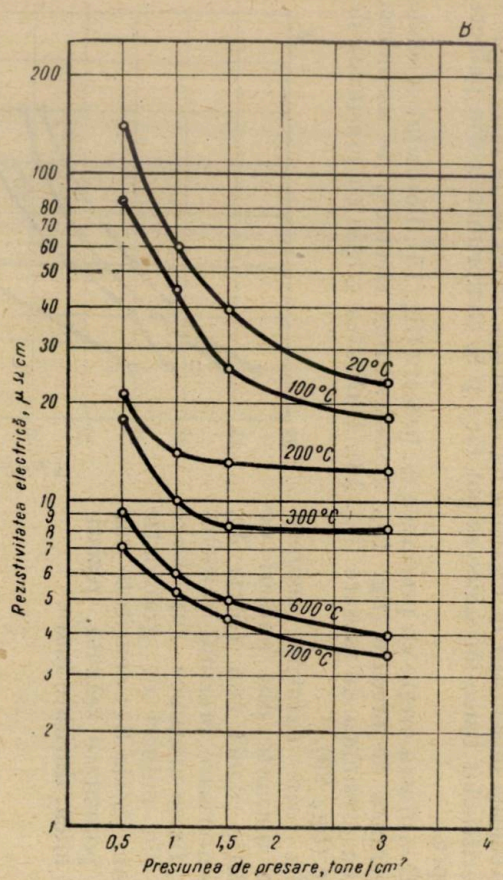


Fig. 19. — Variația rezistivității electrice în funcție de presiunea de presare, pentru piesele din pulbere de cupru, seria *B*.

de exemplu), poate să apară numai ca o parte a procesului general de creştere exterioară a unor grăunţi pe seama celorlalţi.

Spre deosebire de aceasta, comprimatele obţinute din pulberi metalice sînt conglomerate de particule izolate individual. Legătura dintre particule este atît de slabă, încît chiar în cazul aplicării unei presiuni mari, deci a obţinerii unor comprimate lipsite de pori, se distrug sub acţiunea tensiunilor interne.

Contactul metalic realizat la presare este neînsemnat (uneori procente sau zecimi de procente din suprafaţa totală) datorită peliculelor de oxizi

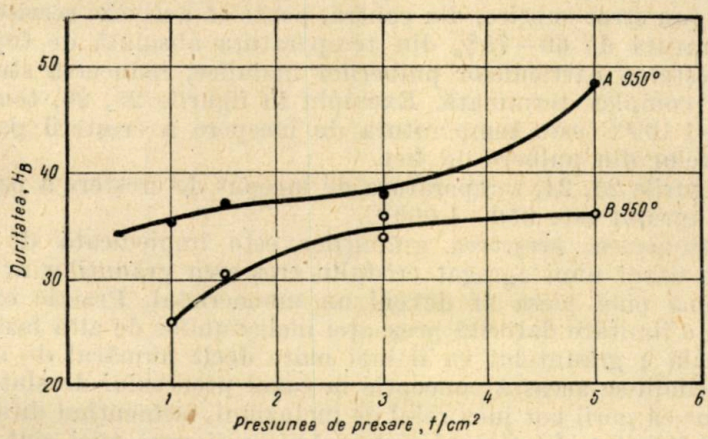


Fig. 20. — Variaţia durităţii în funcţie de presiunea de presare pentru piesele de cupru, seria *A* şi *B*.

ce învăluie particulele şi deci variaţia energiei interne şi apropierea de starea de echilibru, la sinterizarea pulberilor, se deosebeşte de cazul recoacerii metalelor compacte.

2. Examinînd contactul dintre grăunţii de diferite mărimi în cazul unui metal compact, cantitatea totală de atomi ce se află în contact reciproc, este aceeaşi pentru fiecare grăunte cristalin. Însă, numărul atomilor celor mai mobili este mai mare, pe porţiunile de contact a unui grăunte mic. Aceasta este şi explicaţia faptului că de pe un grăunte mic trec mai mulţi atomi pe un grăunte mare, decît în sens contrar.

În cazul comprimatelor obţinute din pulberi de diferite granulaţii, numărul atomilor ce se află în contact reciproc, pe o porţiune foarte mică a fiecărei particule şi în acelaşi moment, este egal.

Trecerea atomilor de pe o particulă pe alta poate avea loc chiar la temperaturi mici, însă deosebirea în trecerea lor într-un sens şi altul se observă numai la temperaturi suficient de înalte, cînd contracţia comprimatului măreşte în prealabil aşa de mult suprafaţa de contact, încît la o particulă mare, fracţiunea atomilor celor mai mobili, pe porţiunea de contact, devine mai mică decît la o particulă fină.

Abia în acel moment începe creşterea grăunţilor. Creşterea grăunţilor fără o contracţie prealabilă a comprimatului ar duce la creşterea

suprafeţelor libere dintre particule şi deci la o creştere a energiei libere a sistemului, ceea ce ar contrazice principiul II al termodinamicii.

Astfel se explică necesitatea creării unor suprafeţe de contact suficient de mari, ca o condiţie prealabilă a creşterii grăunţilor.

În figurile următoare se observă că recristalizarea are loc în cazul comprimatelor din pulbere de cupru, la temperatura de 700°C superioară temperaturii de început de contracţie (500°C fig. 9) iar apoi o dată cu creşterea temperaturii de sinterizare, creşte mărimea grăunţilor.

3. Prezenţa unui strat superficial de oxizi împiedică creşterea grăunţilor (un strat subţire, din contră, poate să activeze recristalizarea). La temperatura de 60—75% din temperatura absolută de topire, cînd are loc creşterea particulelor pulberilor metalice, reducerea stratului de oxizi este complet terminată. Exemplu în figurile 25, 26, temperatura de 1 000—1 100°C este temperatura de începere a creşterii particulelor comprimatelor din pulbere de fier.

În figurile 23, 24, temperatura de început de creştere a particulelor în cazul cuprului este 950—1 000°C.

De asemenea, creşterea grăunţilor este împiedicată de prezenţa porilor. În cazul unui agregat cristalin creşterea grăunţilor ar continua teoretic pînă cînd piesa ar deveni un monocristal. Practic există însă totdeauna o limitare datorită prezenţei incluziunilor de altă fază. Dimensiunea finală a grăuntelui va fi mai mare decît numărul de incluziuni.

Aplicîndu-se această concepţie în cazul procesului de sinterizare se poate spune că porii pot juca rolul de incluziuni, influenţînd direct asupra creşterii grăunţilor. În timpul sinterizării, unii pori mici sînt eliminaţi datorită creşterii suprafeţelor de contact, iar structura comprimatului se transformă dintr-o structură cu grăunţi mici şi pori la limitele lor, într-o structură cu grăunţi mari în care sînt incluşi porii (fig. 27).

4. Temperatura de începere a recristalizării şi mărirea grăuntelui nu depind de forţa de presare.

Presarea la rece a pulberilor, spre deosebire de deformarea la rece a metalelor compacte, nu duce la o mărunţire considerabilă a elementelor structurale.

Deformarea la rece a metalelor compacte schimbă structura şi contactul dintre grăunţi. Suprafaţa limită de contact, în unele cazuri, este mai mare, alteori mai mică şi uneori rămîne complet netensionată.

În pulberile metalice presate, suprafaţa de contact a particulelor este totdeauna sub o oarecare tensiune critică. În acest fel o dată cu presiunea de presare se schimbă numai mărimea, nu şi starea suprafeţei de contact a particulelor.

Suprafaţa iniţială de contact înainte de sinterizarea pulberilor metalice este direct proporţională cu presiunea de presare. Mărimea suprafeţei de contact între particule după sinterizare, în momentul începerii creşterii particulelor, depinde comparativ foarte puţin de presiune.

La pulberile uşor presate creşte repede o nouă suprafaţă de contact, iar la cele puternic presate suprafaţa iniţială de contact poate să se micşoreze.

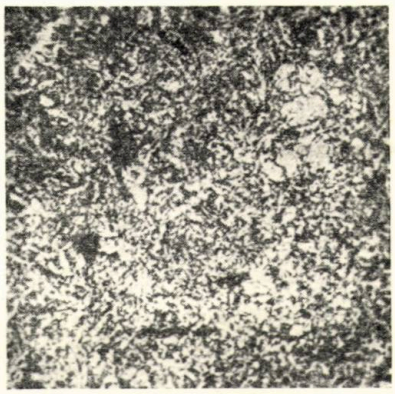


Fig. 21. — Cupru ; 5 t/cm² ; sinterizare la 300° ; × 250.

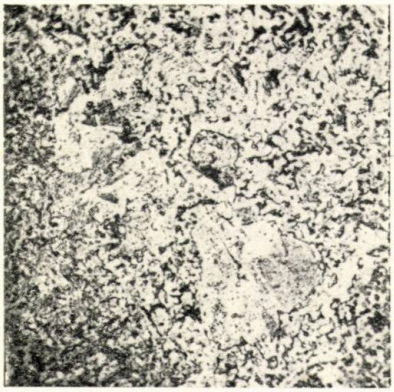


Fig. 22. — Cupru ; 5 t/cm² ; sinterizare la 500° ; × 250.

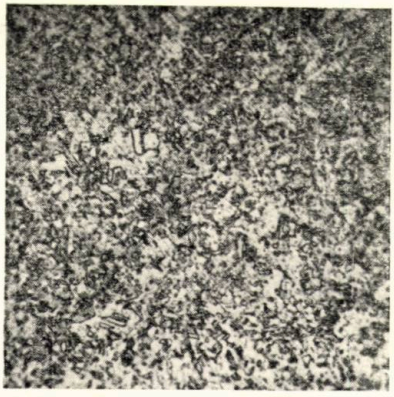


Fig. 23. — Cupru ; 5 t/cm² ; sinterizare la 700° ; × 250.

Fig. 24. — Cupru ; 5 t/cm² ; sinterizare la 950° ; × 250.

Fig. 25.—Fier; 8 t/cm²; sinterizare la 900°C; × 250.

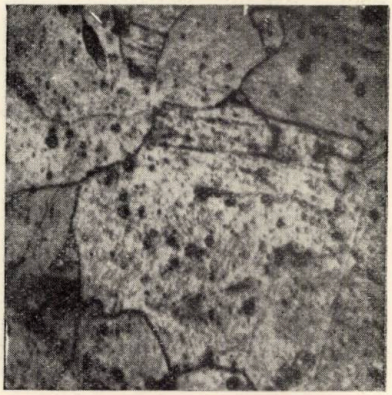


Fig. 26.— Fier; 8 t/cm²; sinterizare 1 200°C; × 250.

Fig. 27.—Cupru; 1 t/cm²; sinterizare la 950°C; ×1000.

Contactul dintre particule se efectuează la presare printr-o peliculă de oxizi. La sinterizare contactul trece în stare metalică. Deosebirile energetice dintre metalul ecruisat şi cel neecruisat sînt cu totul neînsemnate în comparaţie cu deosebirile energetice, dintre metal şi oxidul său. Deja una din aceste cauze este suficientă pentru ca să justifice ipoteza că ecruisarea nu are nici o influenţă asupra procesului de recristalizare a pulberilor metalice.

Primită la redacţie la data de 19 mai 1960.

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ КАК ЕДИНИЦА ИЗМЕРЕНИЯ СТЕПЕНИ СПЕКАНИЯ

РЕЗЮМЕ

Авторы изучали кинетику процесса спекания измерением удельного электрического сопротивления и физико-механических характеристик, как продолжение и дополнение опытов, проведенных ранее.

Использовались спрессованные плитки, полученные из двух сортов порошка:

— электролитического железа с грануляцией $< 0{,}063$ мм, спрессованного при удельном давлении 1; 2; 3; 4; 6; 8 т/см^2.

— электролитической меди с грануляцией $<0{,}063$ мм (серия А), и с грануляцией 0,063—0,09 мм (серия В), спрессованной при удельном давлении 0,5; 1; 1,5; 3 и 5 т/см^2.

Спекание проводилось в атмосфере очищенного водорода при температуре от 100 до 1200°С в случае железа и от 100 до 950° С в случае меди для каждых 100 градусов и для каждого использованного удельного давления.

Во всех опытах, кроме измерения удельного электрического сопротивления, были замерены и размеры, вес и твердость.

Предыдущие замечания в связи с наблюдением над процессом спекания измерением удельного электрического сопротивления, проделанные над меньшим количеством образцов, были подтверждены и измерениями, проделанными над образцами, спрессованными и спеченными при различных давлениях и температурах.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменение удельного электрического сопротивления в зависимости от температуры спекания для образцов из железного порошка, спрессованных при удельном давлении 1; 2; 3; 4; 6; 8 т/см^2.

Рис. 2. — Изменение удельного электрического сопротивления в зависимости от плотности для образцов из железного порошка.

Рис. 3. —Изменение удельного электрического сопротивления в зависимости от температуры спекания для образцов медного порошка (серия А), спрессованного при удельном давлении 0,5; 1; 3; 5 т/см^2.

Рис. 4. — Изменение удельного сопротивления в зависимости от температуры спекания для образцов из медного порошка (серия В), спрессованного при удельном давлении 0,5; 1; 1,5; 3 т/см².

Рис. 5. — Изменение плотности в зависимости от температуры спекания для образцов из медного порошка, серия А.

Рис. 6. — Изменение плотности в зависимости от температуры спекания для образцов из медного порошка, серия В.

Рис. 7. — Изменение пористости в зависимости от температуры спекания для образцов из медного порошка, серия А.

Рис. 8. — Изменение пористости в зависимости от температуры спекания для образцов медного порошка, серия В.

Рис. 9. — Изменение объемной усадки в зависимости от температуры спекания для образцов из медного порошка, серия А.

Рис. 10. — Изменение объемной усадки в зависимости от температуры спекания для образцов из медного порошка, серия В.

Рис. 11. — Изменение плотности в зависимости от давления прессования для образцов из железного порошка.

Рис. 12. — Изменение пористости в зависимости от давления прессования для образцов железного порошка.

Рис. 13. — Изменение удельного электрического сопротивления в зависимости от давления прессования для образцов из железного порошка.

Рис. 14. — Изменение твердости в зависимости от давления прессования для образцов из железного порошка.

Рис. 15. — Изменение плотности в зависимости от давления прессования для образцов медного порошка, серии А и В.

Рис. 16. — Изменение пористости в зависимости от давления прессования для образцов медного порошка, серия А.

Рис. 17. — Изменение пористости в зависимости от давления прессования для образцов медного порошка, серия В.

Рис. 18. — Изменение удельного электрического сопротивления в зависимости от давления прессования для образцов медного порошка, серия А.

Рис. 19. — Изменение удельного электрического сопротивления в зависимости от давления прессования для образцов медного порошка, серия В.

Рис. 20. — Изменение твердости в зависимости от давления прессования для образцов медного порошка, серии А и В.

Рис. 21. — Медь; 5 т/см²; спекание при 300° С; × 250.

Рис. 22. — Медь; 5 т/см²; спекание при 500° С; × 250.

Рис. 23. — Медь; 5 т/см²; спекание при 700° С; × 250.

Рис. 24. — Медь; 5 т/см²; спекание при 950° С; × 250.

Рис. 25. — Железо; 8 т/см²; спекание при 900° С; × 250.

Рис. 26. — Железо; 8 т/см²; спекание при 1200° С; × 250.

Рис. 27. — Медь; 1 т/см²; спекание при 950 С; × 1000.

LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE EN TANT QUE MESURE DU DEGRÉ DE FRITTAGE

RÉSUMÉ

Afin de continuer et de compléter leurs recherches expérimentales effectuées antérieurement, les auteurs ont étudié la cinétique du processus de frittage au moyen de mesures de la résistivité électrique et des caractéristiques physiques et mécaniques.

Ils ont utilisé des comprimés fournis par deux sortes de poudres :

— en fer électrolytique à granulation < 0,063 mm, pressés à 1; 2; 3; 4; 6; 8 t/cm²;

— en cuivre électrolytique à granulation $< 0{,}063$ mm (série A) et à granulation de 0,063—0,09 mm (série B), pressés à 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 3 ; et 5 t/cm^2.

Le frittage a été fait dans une atmosphère d'hydrogène purifié, à des températures allant de 100—1 200°C dans le cas du fer et de 100—950°C dans le cas du cuivre, tous les cent degrés, pour chaque pression spécifique utilisée.

Dans tous les essais, outre les mesures de résistivité électrique, on a effectué des mesures des dimensions, du poids et de la dureté.

Les observations antérieures, concernant la poursuite du processus de frittage par des mesures de résistivité électrique et faites sur un petit nombre de pièces, ont été bien confirmées par les mesures effectuées sur des comprimés pressés et frittés, à diverses pressions et températures.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation de la résistivité électrique en fonction de la température de frittage, dans le cas des pièces en poudre de fer comprimées à des pressions spécifiques de 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 6 ; 8 t/cm^2.

Fig. 2. — Variation de la résistivité électrique en fonction de la densité, dans le cas des pièces en poudre de fer.

Fig. 3. — Variation de la résistivité électrique en fonction de la température de frittage, dans le cas des pièces en poudre de cuivre (série A), comprimées à des pressions spécifiques de 0,5 ; 1 ; 3 ; 5 t/cm^2.

Fig. 4. — Variation de la résistivité électrique en fonction de la température de frittage, dans le cas des pièces en poudre de cuivre (série B), comprimées à des pressions spécifiques de 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 3 t/cm^2.

Fig. 5. — Variation de la densité en fonction de la température de frittage, pour les pièces en poudre de cuivre, série A.

Fig. 6. — Variation de la densité en fonction de la température de frittage, pour les pièces en poudre de cuivre, série B.

Fig. 7. — Variation de la porosité en fonction de la température de frittage, pour les pièces en poudre de cuivre, série A.

Fig. 8. —Variation de la porosité en fonction de la température de frittage, pour les pièces en poudre de cuivre, série B.

Fig. 9. — Variation de la contraction volumique en fonction de la température de frittage, pour les pièces en poudre de cuivre, série A.

Fig. 10. — Variation de la contraction volumique en fonction de la température de frittage, pour les pièces en poudre de cuivre, série B.

Fig. 11. — Variation de la densité en fonction de la pression de compression, pour les pièces en poudre de fer.

Fig. 12. — Variation de la porosité en fonction de la pression de compression, pour les pièces en poudre de fer.

Fig. 13. — Variation de la résistivité électrique en fonction de la pression de compression, pour les pièces en poudre de fer.

Fig. 14. — Variation de la dureté en fonction de la pression de compression, pour les pièces en poudre de fer.

Fig. 15. — Variation de la densité en fonction de la pression de compression, pour les pièces en poudre de cuivre, séries A et B.

Fig. 16. — Variation de la porosité en fonction de la pression de compression, pour les pièces en poudre de cuivre, série A.

Fig. 17. — Variation de la porosité en fonction de la pression de compression, pour les pièces en poudre de cuivre, série B.

Fig. 18. — Variation de la résistivité électrique en fonction de la pression de compression, pour les pièces en poudre de cuivre, série A.

Fig. 19. — Variation de la résistivité électrique en fonction de la pression de compression, pour les pièces en poudre de cuivre, série B.

Fig 20. — Variation de la durcté en fonction de la pression de compression, pour les pièces en poudre de cuivre, séries A et B.

Fig. 21. — Cuivre ; 5 t/cm² ; frittage à 300°C ; 250 ×.

Fig. 22. — Cuivre ; 5 t/cm² ; frittage à 500°C ; 250 ×.

Fig. 23. — Cuivre ; 5 t/cm² ; frittage à 700°C ; 250 ×.

Fig. 24. — Cuivre ; 5 t/cm² ; frittage à 950°C ; 250 ×.

Fig. 25. — Fer ; 8 t/cm² ; frittage à 900°C ; 250 ×.

Fig. 26. — Fer ; 8 t/cm² ; frittage à 1 200°C ; 250 ×.

Fig. 27. — Cuivre ; 1 t/cm² ; frittage à 950°C ; 1 000 ×.

BIBLIOGRAFIE

1. V. I. LIHTMAN, L. T. NAZAROV, *Studiul proceselor de presare şi sinterizare a pulberilor metalice prin metoda conductibilităţii electrice.* Trad. I.S.R.S. din : Dokladî Akad. Nauk SSSR, **78**, *4* (1951).
2. R. A. ANDRIEVSKI, *Cîteva probleme ale teoriei sinterizării pulberilor metalice.* Trad. I.S.R.S. din : Isd. Akad. Nauk U.S.S.R., Kiev, 1958.
3. G. DAN, A. PROTOPOPESCU, *Folosirea rezistivităţii electrice ca măsură a gradului de sinterizare.* Studii şi cercetări de metalurgie, **IV**, *3* (1959).
4. M. PROTOPOPESCU, D. DRIMER, E. FOKT, *Caracteristici semiconductoare la aliajele cadmiu-stibiu.* Studii şi cercetări de metalurgie, **IV**, *3*, 311 (1959).
5. J. MARTINET, S. TACOVRIAN, *Asupra conductibilităţii electrice a pulberilor în cursul sinterizării.* Revue de Métallurgie, **54**, *1*, 65—70 (1957).
6. В. Е. МИКРЮКОВ, Вестник Московского Университета, *6* (1951).
7. F. C. KELLEY, *Effect of time, temperature and pressure upon the density of sintered metal powders* Powder Metallurgy J. Wulff, Ohio, 1942.
8. E. LABUSCA, *Introducerea în metalurgia pulberilor.* Ed. Acad. R.P.R., 1957, 54.
9. M. EUDIER *Sinterizarea fierului.* Revue de Métallurgie, XLVII, *11* (1950).
10. С. В. САМСОНОВ, К. Я. ПЛОТКИН, *Производство железного порошка.* Москва, 1957, 327.
11. М. Ю. БАЛЬШИН, *Порошковое металловедение.* Металлургиздат, Москва, 1948, 213, 231.

OBȚINEREA CALCIULUI METALIC DIN ACIAJE INDUSTRIALE COMUNE

DE

ȘTEFAN MANTEA și NICOLAE PETRESCU

Calciul face parte dintre metalele cu o largă răspîndire în scoarța pămîntului (3,4%) situîndu-se în ordinea abundenței pe locul trei, după aluminiu și fier (7,5%, respectiv 4,7%).

Este un metal ușor (densitate 1,52), cu punct de topire ridicat (810°C) și cu proprietăți de ductilitate și conductibilitate interesante, însușiri care i-ar putea conferi numeroase utilizări; are însă o activitate chimică ridicată, combinîndu-se ușor cu oxigenul, hidrogenul, azotul, apa la rece și mai ales la cald, cu halogenii, sulful etc.

Reactivitatea mare îl face inapt de a fi utilizat ca metal structural dar favorizează folosirea sa în multe alte domenii industriale. Așa de exemplu în metalurgie, calciul este utilizat ca reducător, dezoxidant, desulfurant, afinator, modificator, element de aliere etc.

Ca agent reducător calciul a căpătat în ultimul timp o mare importanță, fiind folosit la obținerea metalelor greu fuzibile. Căldura de formare a oxidului de calciu avînd o valoare mai ridicată decît a celorlalți oxizi metalici, dă posibilitatea calciului să reducă oxizii de zirconiu, titan, tantal, niobiu, thoriu, uraniu, vanadiu etc. În ultimele decenii s-au consumat cantități mari de calciu pentru reducerea uraniului.

Datorită afinității mari pentru oxigen, calciul se utilizează ca dezoxidant pentru o serie de metale neferoase și pentru oțeluri. În acest din urmă caz, calciul îndeplinește și rolul de desulfurant și defosforant. Cuprul dezoxidat cu aliaj calciu-litiu, păstrează o înaltă conductibilitate electrică, bune proprietăți mecanice și o compactitate ridicată [1]. Printre aliajele în care se introduce calciul ca dezoxidant menționăm aliajele crom-nichel, bronzurile cu staniu, bronzurile cu nichel și aliajele de magneziu. În unele aliaje și în special în oțelurile crom nichel înalt aliate, calciul are și rolul foarte important de micșorarea grăunților. În fonte calciul se comportă ca modificator.

Ca element de aliere calciul se foloseşte ca adaos în diferite aliaje de plumb, aluminiu, beriliu, cupru şi magneziu. În plumbul utilizat pentru protejarea cablurilor electrice, adaosuri mici de calciu (0,04% Ca) îi măreşte duritatea şi rezistenţa la coroziune. Calciul se foloseşte pe scară largă pentru fabricarea aliajelor pe bază de plumb pentru cuzineţi cu proprietăţi mecanice şi de rezistenţă la oboseală ridicate. Plumbul pentru acumulatori este debismutizat cu aliaje de calciu.

Aliaje de calciu-zinc cu 65—70% calciu, datorită proprietăţii lor de a descompune apa cu degajare de hidrogen, se întrebuinţează la obţinerea betoanelor poroase, şi ca agenţi reducători în chimia organică.

La temperaturi ridicate calciul se combină energic cu toate gazele în afară de cele inerte. Pe această proprietate se bazează folosirea lui ca getter în industria tuburilor electronice, la obţinerea vidului înaintat în laboratoare, sau în scopul purificării industriale a argonului şi heliului.

Calciul se mai utilizează cu succes pentru desulfurarea produselor petrolifere şi pentru deshidratarea alcoolului şi a altor lichide organice.

În stare metalică, calciul se păstrează nealterat în atmosferă protectoare (argon). Alierea cu alte metale este dificilă, datorită densităţii mici şi reactivităţii mari. Din această cauză pentru anumite scopuri calciul se obţine direct ca aliaje sau prealiaje de calciu, iar pentru alte utilizări unde este necesar calciul metalic în stare foarte pură, cum este cazul pentru reducerea uraniului, el este obţinut prin metode speciale.

Principiul metodei. La scară industrială calciul metalic se obţine prin două metode :

1. Electroliza sărurilor de calciu topite la circa 800°C.

2. Reducerea metalotermică (în special cu aluminiu) a oxidului de calciu la 1 100—1 200°C sub un vid de 0,05—0,02 mm col. Hg.

În prezenta lucrare ne-am preocupat de un procedeu nou de extragerea calciului, care se bazează pe metoda de obţinere a anumitor metale din aliajele lor prin distilare. Pentru încercările noastre am folosit silicocalciu, aliaj produs în mod curent pe scară industrială în cuptoare electrice, utilizat ca dezoxidant în siderurgie.

Folosirea silicocalciului în acest scop este citată în literatură dar autorii respectivi, pentru a slăbi legătura dintre calciu şi siliciu au folosit fie metale ca nichel şi cobalt, cu rezultate interesante [2] fie fierul care nu a dat rezultate satisfăcătoare [3]. În experimentările noastre s-a folosit concomitent fierul şi aluminiul urmărind ca pe lîngă obţinerea unui reziduu sărac în calciu, acest reziduu să poată fi utilizat ca dezoxidant, adică să aibă o valoare practică.

Distilarea directă a silicocalciului nu a dat rezultate bune din cauza afinităţii mari dintre calciu şi siliciu, afinitate care determină în stare solidă formarea compusului CaSi cu punct de topire ridicat (fig. 1) şi duce, în stare topită, la micşorarea puternică a tensiunii de vapori a calciului din topitură. S-a încercat slăbirea energiei de legătură dintre calciu şi siliciu prin introducerea unor elemente care să deplaseze echilibrul energetic, în favoarea eliberării calciului. La alegerea elementelor am urmărit micşorarea afinităţii calciului faţă de siliciu prin formarea şi a altor compuşi de calciu (adaosuri de Al), apoi deplasarea calciului din

compușii prezenți prin introducerea unui nou element, cu afinitate mare pentru siliciu și aluminiu și solubilitate minimă pentru calciu (adaose de fier).

Încercările efectuate arată că adaosurile de aluminiu, fără a duce la rezolvarea problemei ușurează însă distilarea calciului, în raport cu aliajul inițial Ca-Si; aceasta se explică atît prin scăderea temperaturii de topire a aliajului rezultat, cît și prin formarea unor compuși intermetalici între calciu și aluminiu, mai ușor de descompus. Realizarea unui grad ridicat

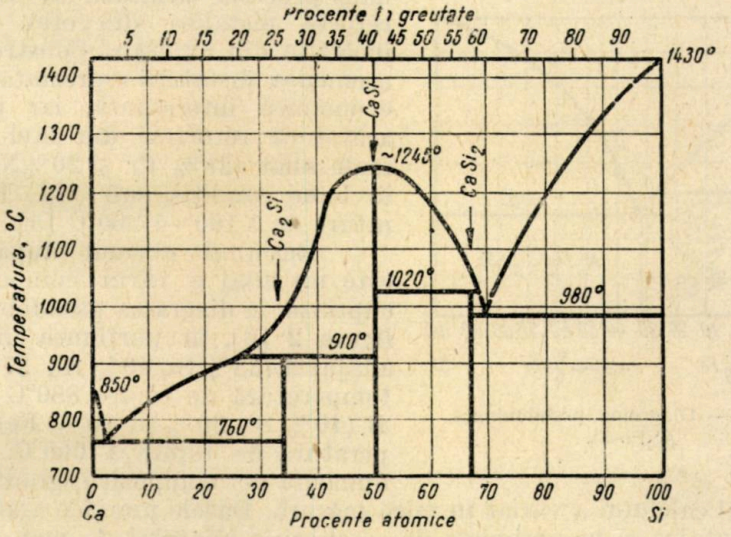


Fig. 1. — Diagrama de echilibru Ca-Si.

de extragere a calciului din aliajul Al-Ca-Si, necesită însă temperaturi de ordinul a 1 300°C și un vid foarte înaintat, ceea ce implică rezolvarea unor probleme tehnologice importante [4].

În încercările noastre am folosit adaosuri simultane de Al și Fe, care au condus la realizarea unei extrageri prin distilare, acceptabilă, începînd de la temperaturi de 1 100°C. În acest caz fierul cu afinitate foarte mare pentru siliciu și aluminiu și în același timp insolubil față de calciu, eliberează probabil calciul din combinațiunile lui; separarea calciului, din acest aliaj trebuie privită deci nu ca o simplă distilare, ci ca o reacțiune urmată de distilare.

Rezultate. Experimentările au fost afectate asupra unui silicocalciu cu următoarea compoziție chimică:

Si	= 63,40%	Fe	= 3,40 %
Ca	= 32,10%	Al	= 1,05%

Într-o primă etapă s-a preparat în condiții obișnuite de lucru un aliaj Si-Al-Ca prin topirea împreună de cantități egale de silicocalciu și aluminiu. Încărcătura pentru distilare formată din aliajul obținut mai

înainte împreună cu adaosul necesar de fier sub formă de aşchii sau granule, a fost pusă într-un creuzet de magnezită şi totul introdus în retorte de distilare. În timpul topirii acestui amestec s-a constatat că alierea cu fier se face în bune condiţii şi că procesul de distilare urmează de aproape procesul de aliere.

Compoziţia amestecului supus distilării a fost astfel aleasă încît după eliminarea calciului, reziduul din creuzet să rămînă în stare lichidă la temperatura de lucru. Această temperatură nu trebuie să întreacă 1 200°C, dacă procesul urmează să aibă loc în retorte metalice din oţel refractar, încălzite din exterior. Construirea unei asemenea instalaţii reprezintă o soluţie economică interesantă, iar practica a arătat că retortele din oţel refractar înalt aliat (28% Cr şi 20%Ni), rezistă în bune condiţii, sub vid, la temperaturi de 1 160—1 200°C [5].

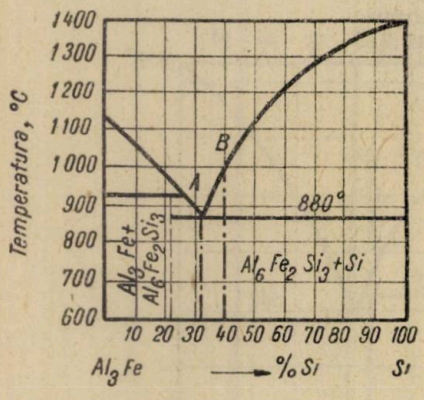


Fig. 2. — Diagrama pseudobinară Al_3Fe-Si.

Reziduul obţinut după distilare este un aliaj a cărui compoziţie este cuprinsă în diagrama pseudobinară din figura 2 [6], în porţiunea limitată de aliajul *A* (33% Si, 40% Al, 27% Fe) cu temperatură de topire 880°C şi aliajul *B* (40% Si, 30%Al, 30% Fe), cu temperatură de topire 1 000°C. În acest domeniu de compoziţii gradul de extracţie al calciului a variat în mică măsură. Datele practice arată că este mai avantajos să ne apropiem de compoziţia aliajului *A*, mai ales dacă alierea nu se face cu aluminiu ci cu aluminiu-calciu. De asemenea, folosirea unui exces de fier la pregătirea şarjei, are o influenţă favorabilă asupra randamentului de extragere al calciului.

Ca aparatură s-a folosit o retortă vidată, încălzită într-un cuptor cu baghete de silită. Vaporii de calciu au condensat în partea rece a retortei situată în afara cuptorului, prevăzută cu o cămaşă de răcire cu apă. În figura 3 este prezentat aspectul calciului condensat, imediat după scoaterea din retortă.

În tabela 1 sînt date rezultatele extragerii calciului precum şi puritatea metalului obţinut la diferite temperaturi cu un aliaj de tip *A* (cu

Tabela 1

Temperatura de lucru °C	Randament de extragere %	Conţinutul de impurităţi în calciul extras (%)		
		Si	Al	Fe
1 100	71,5	0,15	0,10	0,35
1 150	76	0,26	0,60	0,85
1 200	83	0,39	0,90	1,25

Fig. 3. — Calciu metalic obţinut într-una din experienţe.

exces de fier), pentru un timp de distilare de 2 ore la un vid de 0,05 mm col. Hg.

O analiză comparativă a procedeului expus mai sus, în raport cu procedeul de reducere aluminotermică a oxidului de calciu în vid, care furnizează astăzi întreaga cantitate de calciu necesară metalurgiei uraniului, duce la următoarele observații:

Ambele procedee utilizează aluminiul ca element ajutător. În cazul procedeului aplicat actualmente industrial (reducerea în vid a brichetelor presate din pulbere de aluminiu și oxid de calciu), reziduul obținut nu are nici o valoare economică. În cazul extragerii prin distilare din aliaj, operația de brichetare nu mai este necesară, iar reziduul poate fi utilizat în siderurgie.

Este adevărat că prin pregătirea aliajului cuaternar se micșorează conținutul de calciu al materiei prime, dar acest lucru poate fi evitat, dacă la formarea aliajului, adaosul de aluminiu se face sub forma unui aliaj aluminocalciu, ușor de preparat pe cale aluminotermică.

Metalul obținut prin distilare este mai curat și puritatea lui poate fi și mai înaltă, dacă metalul este supus unei redistilări.

Primită la redacție la data de 19 mai 1960.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАЛЬЦИЯ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СПЛАВОВ

РЕЗЮМЕ

Опыты по получению металлического кальция из кремне-кальция путем выгонки в вакууме встретили многочисленные трудности из-за большого сходства между кремнием и кальцием. В этой статье предлагается метод выгонки кремне-кальция с добавкой алюминия, вводимого с целью уменьшения сходства кальция с кремнием путем образования и других кальциевых соединений, и с добавкой железа, элемента с большим сходством с кремнием и алюминием и с минимальной растворимостью в кальции. Одновременная добавка железа и алюминия позволила получить приемлемые извлечения кальция, начиная от температуры 1100°С. Остаток после выгонки может быть использован в качестве раскислителей в черной металлургии.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Диаграмма состояния Ca—Si.
Рис. 2. — Псевдо-двойная диаграмма Al_3Fe—Si.
Рис. 3. — Металлический кальций, полученный в одном из опытов.

OBTENTION DU CALCIUM MÉTALLIQUE EN PARTANT DES ALLIAGES INDUSTRIELS ORDINAIRES

RÉSUMÉ

Les essais faits en vue d'obtenir du calcium métallique par la distillation dans le vide du silico-calcium se sont heurtés à beaucoup de difficultés, dues à la grande affinité entre le calcium et le silicium. Dans cet article, les auteurs proposent un procédé pour la distillation du silico-calcium, en lui ajoutant : *a*) de l'aluminium introduit afin de diminuer l'affinité du calcium pour le silicium, par suite de la formation d'autres composés du calcium, et *b*) du fer, qui est un élément ayant une grande affinité pour le silicium et l'aluminium, et une très petite solubilité pour le calcium. L'addition simultanée du fer et de l'aluminium a permis d'obtenir des rendements acceptables pour l'extraction du calcium, à partir de la température de 1 100°C. Le résidu de la distillation peut être utilisé comme désoxydant en sidérurgie.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme d'équilibre Ca-Si.
Fig. 2. — Diagramme pseudo-binaire Al_3Fe-Si.
Fig. 3. — Calcium métallique obtenu dans l'une des expériences.

BIBLIOGRAFIE

1. Н. А. Доронин, *Металлургия кальция.* Атомиздат, Москва, 1959, 37.
2. J. L. Andrieux, E. Bonnier, B.F.Nr P.V. 716.632, 16 iulie, 1956.
3. J. Hanawalt, C. E. Nelson, Dow Chemicals Co. U.S.P. 2.122.420, 5 iulie, 1938.
4. E. Bonnier, J. L. Andrieux, Revue de Métallurgie, **54**, 9, 720 (1957).
5. Ştefan Mantea, Nicolae Petrescu, Studii şi cercetări de metalurgie, V, *2* (1960).
6. Léon Guillet, *Les Métaux légers et leurs alliages.* **II**, Dunod, Paris, 1940, 41.

STUDIUL PROCESELOR DE REDUCERE A MINEREURILOR DE FIER CU METAN PRIN FLUIDIZARE ŞI TOPIRE CICLONATĂ

DE

P. DUMITRAŞCU şi M. ISPAS

GENERALITĂŢI

Dacă producţia de fier este efectiv condiţionată de cele două materii prime de bază : minereul şi agentul reducător, atunci procedeul cel mai satisfăcător este indicat în primul rînd de condiţiile locale şi apoi de preţul de cost.

Sub acest dublu aspect, chestiunea extragerii fierului din minereu interesează principial toate ţările, şi în particular pe cele care sînt deficitare în cele două materii prime de bază clasice : minereu de bună calitate şi cărbuni cocsificabili.

Procedeul clasic şi universal adoptat *furnalul cu cocs*, foloseşte uzual pentru efectul chimic de reducere numai 22% din cocsul scump, proporţie pe care instalaţii recente de înaltă tehnicitate vizează să o ridice la 46%; acest randament obligator slab prin însuşi procesul ce are loc în furnal, este cauza pentru care cercetătorii de pretutindeni caută intens în ultimii 50 ani un procedeu mai satisfăcător.

În condiţiile resurselor din R.P.R., fără cărbuni superiori cocsificabili, însă cu zăcăminte importante de gaz metan, cercetările noastre s-au axat pe ideea logică de a elimina complet cocsul, folosind numai gaz metan.

Teoria reducerii oxizilor de fier cu toţi agenţii reducători este perfect cunoscută, şi dificultatea de realizare a unei soluţii tehnice adecvate constă nu în necunoaşterea procesului metalurgic, ci în conceperea instalaţiei care să realizeze procesul metalurgic de productivitate şi economicitate maximă pe baza agentului reducător ales ca optim în condiţiile locale date [2].

În această situaţie soluţia ce am conceput constă în realizarea unui ciclon descendent pulverizat de oxizi de fier topiţi cu gaz metan la foarte

înaltă temperatură (1 950°C), în care se injectează pentru reducere, un curent de gaz metan preîncălzit (1 000°C); reducerea este cuasi-instantanee, și topitura captată într-un creuzet se decantează în metal carburat și zgură.

Am adoptat starea pulverulentă a oxizilor de fier pentru a realiza o viteză maximă posibilă atît la ridicarea lor la temperatura de reacție, cît și la procesul de difuziune care condiționează reacțiile urmărite.

Am adoptat temperatura foarte înaltă la procedeul nostru, din trei motive:

1) la temperaturi foarte înalte, reducerea este instantanee, asigurînd astfel o productivitate maximă,

2) la temperaturi foarte înalte reducerea oxizilor de fier se face pe baza cedării oxigenului, și nu precipitării de fier care s-ar sinteriza și ar bloca scurgerea continuă a curentului material, și

3) la temperaturi foarte înalte produșii sînt în stare topită asigurînd evacuarea și manipularea lor comodă.

Am adoptat gazul natural (metan) ca agent unic termic și chimic urmărind:

— înlocuirea cocsului scump cu conținut de sulf, cu metanul ieftin și fără sulf,

— obținerea fontei și oțelului direct din minereu,

— simplificarea fundamentală a instalației,

— mecanizarea și automatizarea complexă integrală a procesului de producție, și

— economicitatea mărită.

Din punct de vedere termic, gazul metan produce prin ardere completă, cu 1,1 exces de aer rece, o temperatură calorimetrică de circa 1 850°C (fig. 1, 2), care poate fi ridicată la 2 100°C preîncălzind aerul la circa 400°C, sau chiar 2 330°C (ca flacăra în cuptorul Martin) cu aer preîncălzit la 1 000°C.

Din punct de vedere chimic, disocierea metanului în cele două elemente reducătoare (C și H) prezintă o viteză care crește cu temperatura și durata, și din experiențe anterioare reiese că la temperaturile foarte înalte ce am adoptat disocierea este instantanee.

Se știe că hidrogenul este mai agresiv decît carbonul [3] și mecanismul de reducere urmează reacțiile:

$$FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O$$

$$H_2O + C \rightarrow H_2 + CO$$

Considerînd însă că la temperaturile foarte înalte ce am adoptat procesul de reducere a minereului evoluează pe linia cedării de oxigen conform teoriei lui Baikov

$$Fe_2O_3 \rightarrow \frac{2}{3} Fe_3O_4 + \frac{1}{6} O_2 \uparrow - 17{,}6 \text{ Kcal} \rightarrow 2FeO + \frac{1}{3} O_2 \uparrow - 48{,}6 \text{ Kcal}$$

$$\rightarrow 2Fe + O_2 \uparrow - 129 \text{ Kcal}$$

se constată că această evoluție este condiționată de aportul termic în recipientul de reacție.

Utilizînd gazul metan ca agent unic, și chimic și termic, am considerat că este mai economică folosirea lui directă și nu după transformarea lui prealabilă într-un amestec de gaze reducătoare, evitînd astfel pierderile prin randamente scăzute, precum și complicația instalațiilor costisitoare pentru obținerea acestor gaze.

În scopul ușurării sarcinii termice a reactorului, am conceput separarea și gruparea fazelor evoluției procesului de reducere în două trepte în serie, creînd un procedeu nou :

— prereducerea oxidului superior la oxid inferior (chiar FeO) printr-o calcinare reducătoare, adoptînd starea pulverulentă ($Ø \leqslant 3$ mm) pentru minereul corectat cu adaosul necesar formării unei zguri convenabile (pentru treapta următoare), în stratul fluidizat al unui fluo-reactor care furnizează o treime din efortul termic total ;

— reducerea finală după topirea curentului de material astfel preredus, adoptînd starea de topitură pulverizată, într-un fuzi-reactor ciclon care furnizează restul de două treimi din efortul termic total.

Procedeul de fluidizare este transpus din tehnica chimică unde a căpătat o mare dezvoltare ; el este utilizat și în R.P.R. la semicocsificarea cărbunilor (Victoria Calan), și teoria lui este cunoscută ; adoptarea lui la procesele metalurgice necesită însă cercetări de adaptare pentru obținerea datelor experimentale ce nu se găsesc încă în literatura de specialitate.

Procedeul de topire ciclonată se găsește în fază experimentală, iar adaptarea lui la procesul de reducere a oxizilor metalici constitue tema la care se lucrează în prezent în cîteva țări în mod intens, fiecare colectiv de cercetători fiind nevoit să-și determine experimental parametrii funcționali adecvați soluției sale originale.

TERMODINAMICA CHIMICĂ A PROCESELOR METALURGICE STUDIATE

Procesul termic. Gazul metan utilizat ca agent termic prezintă avantaje categorice față de ceilalți combustibili uzuali în metalurgie (păcura, cocsul, gazul de cocsărie, gazul de furnal, bigazul — amestecul de gaz de cocsărie și de furnal —, cărbuni, gaz de gazogen).

Parametrii de comparație sînt : volumul de aer necesar combustiei și volumul produșilor de combustie (raportat fie la unitatea de cantitate, fie la unitatea calorică), și temperatura de combustie ; diagramele din figurile 1 și 2 arată poziția avantajoasă a metanului față de ceilalți combustibili.

Se observă că temperatura de combustie poate fi mărită folosind aer preîncălzit ; de asemenea preîncălzind și metanul, temperatura de combustie crește, însă această operație este limitată de disocierea lui care crește proporțional cu temperatura, cu durata de încălzire și invers cu presiunea (fig. 3).

De aici rezultă indicația utilă de a obține metan preîncălzit fără precipitări de funingine obstructivă, operînd în viteză (durate scurte) sau sub presiune.

Acest procedeu este necesar pentru procesul de combustie în care se urmărește obținerea de temperaturi foarte înalte, deoarece aportul

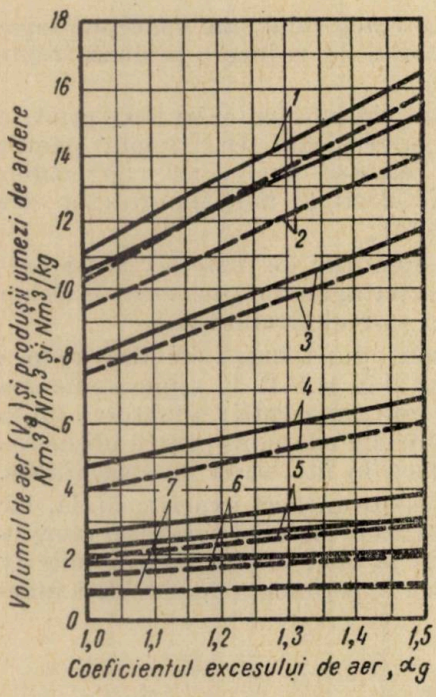


Fig. 1. — Cantitatea produșilor umezi de ardere și volumul de aer pentru arderea diferiților combustibili (volumul prod. de ardere cu linii pline, cu linii întrerupte volumul de aer).

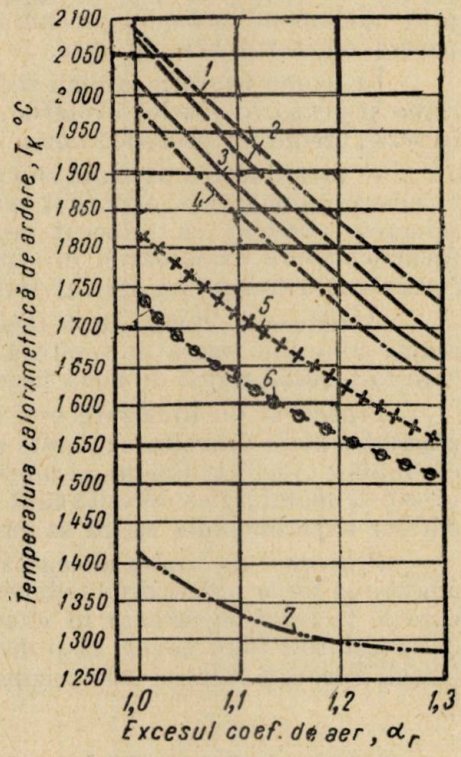


Fig. 2. — Temperatura calorimetrică de ardere.

1. gaz de cocsărie; *2.* păcură; *3.* gazul natural; *4.* cărbuni minerali; *5.* amestec de gaz de furnal și cocsărie; *6.* gaz de gazogen cu turbă; *7.* gaz de furnal.

de căldură sensibilă a metanului, cu toate că reprezintă numai o cincime din aceea a aerului de combustie, nu poate fi neglijat; de asemenea procedeul este necesar și în procesul de reducere a oxizilor de fier care fiind puternic endotermic, trebuie concentrat un aport cît mai intens de căldură.

Combustia metanului cu aer, ambele gaze fiind preîncălzite la 1 000°C, produce o temperatură teoretică ce se calculează uzual în modul următor (se notează cu Q căldura sensibilă conținută de 1 nm³ de gaze la temperatura considerată, se admite pentru 1 nm³O_2 un volum de aer $= \frac{1}{0{,}208} =$

= 4,8nm³ din care 3,8 nm³ N_2, și se consideră că puterea calorifică inferioară a metanului este de 8 600 kcal/nm³) :

— Reacția de combustie : $CH_4+2O_2+7,6N_2= CO_2+2H_2O + 7,6\ N_2$

— Căldura adusă de gazele preîncălzite la 1 000°C :

— 1 nm³CH_4 ...0,38 × 1 000 + 0,00022.1 000² = 600 kcal.

— 9,6 nm³ aer...9,6 (0,303 × 1 000+0,000027.1 000²)= 3 160 kcal.

3 768 kcal.

Căldura totală după combustie = 3 768 + 8 600 = 12 368 kcal.

Această căldură va ridica temperatura gazelor produse la temperatura rezultată din ecuația căldurilor specifice (adoptînd căldura specifică la temperatura finală egală cu raportul $\frac{Q}{t}$) :

1 nm³ CO_2 ...0,37 × t + 0,00022 t^2

2 „ H_2O...2(0,34.t × 0,00015 t^2)

7,6 „ N_2 ...7,6 (0,303 t + 0,000026 t^2)

$$0,00072\ t^2 + 3,35\ t - 12\ 368 = 0$$

$$t = 2\ 447°C$$

În cazul folosirii metanului la temperatura ambiantă, temperatura teoretică coboară la t = 2 333°C.

Acest calcul arată că preîncălzirea gazului metan la 1 000° C sporește totuși temperatura cu circa 5% ; temperatura practică realizabilă, ce se determină experimental, este în general mai mică decît cea teoretică, mai ales că pe lîngă pierderile uzuale mai intervine și un exces de aer inevitabil din cauza imperfecției reglajului, care coboară în mod sensibil temperatura rezultată.

Rămîne ca preîncălzirea metanului să fie determinată experimental.

Procesul chimic. În reacțiile de reducere ce au loc în procedeul nostru, participă : — în fază gazoasă CH_4, H_2, CO, O_2, N_2, H_2O în proporții variabile — în fază solidă oxizi metalici și eventual fondanți de corecție, în pulbere, — și în fază lichidă topiturile ce rezultă din participanții fazei solide supuși reacțiilor de reducere.

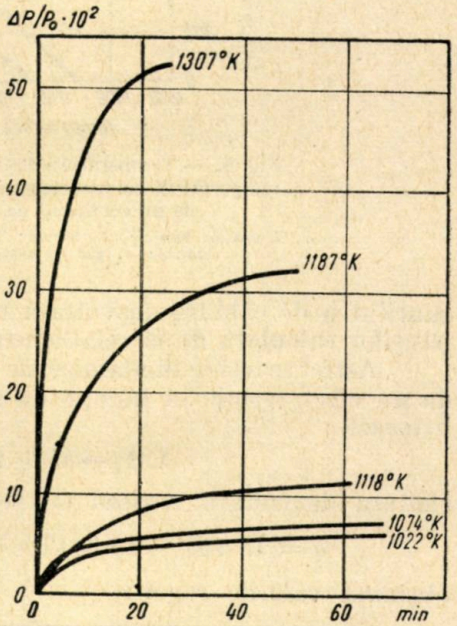


Fig. 3. — Influența temperaturii asupra descompunerii metanului.

Parametrii termodinamici : temperatura, presiunea și concentrația, exercită o influență dominantă asupra desfășurării reacțiilor complexe ale sistemului chimic astfel constituit.

Căldura specifică variază în mod pronunțat cu temperatura și presiunea la gaze, în timp ce la solide și la lichide variază foarte puțin : pentru Fe_2O_3, $q = (0{,}1456 + 0{,}000188\ t)\ t$ kcal/kg.

Diagramele din figura 4 prezintă valorile necesare calculului cantității de căldură aduse de participant la reacție ; la aceasta se adaugă algebric

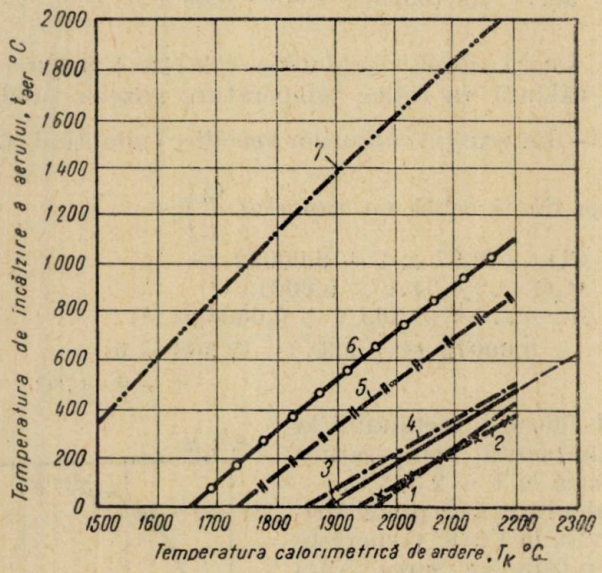


Fig. 4. — Temperatura de încălzire a aerului pentru obținerea temperaturii calorimetrice date de arderea combustibilului, la un coeficient de exces al aerului = 1,1.

1. gaz de cocsărie ; *2.* păcură ; *3.* gaz natural ; *4.* cărbuni ; *5.* gaz de amestec ; *6.* gaz de gazogen cu turbă ; *7.* gaz de furnal.

cantitatea de căldură dezvoltată în cursul procesului de reacție a participanților calculată după relația uzuală.

Astfel reacțiile fundamentale ce au loc în acest procedeu sînt însoțite de un efect termic în funcție de temperatura participanților, după cum urmează :

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 - 18{,}6\ \text{kcal}$$

căldura dezvoltată variind cu temperatura absolută conform relației :

$$q = 15\,713 + 11{,}351T - 0{,}00673T^2 + 2{,}182 \times 10^{-6}T^3$$

obținînd valorile reper :

Temperatura °K / Cantitatea de căldură	298	500	1000	1500	1700
kcal/g. mol.	—18,6	—19,978	—22,516	—28,264	—32,132

Reacția de disociere este puternic endotermică la temperaturile înalte; în schimb, reacțiile produșilor de disociere cu participanții procesului, sînt exotermice:

— combustia carbonului cu oxigenul

$$C + O_2 = CO_2 + 97{,}8 \text{ kcal/kg. mol. și}$$
$$q = 97{,}853 - 0{,}469T + 0{,}000879T^2 + 0{,}62.10^{-6}T^3$$

Cantitatea de căldură \ Temperatura °K	298	798	1298	1798	1998
kcal/g. mol.C	97,808	98,356	100,080	103,454	105,369

La calculul temperaturii rezultate se ține seama de eventuala cantitate corespunzătoare de azot din aerul atmosferei reacției, care absoarbe din această căldură ca să ajungă la temperatura mediului reacției.

— combustia hidrogenului cu oxigenul

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O + 57{,}85 \text{ kcal/g.mol.}$$

Oxigenul în reacțiile de mai sus poate proveni din aerul de combustie și din oxizii metalici angajați în procesul de reducere:

$$Fe_2O_3 \rightarrow \frac{2}{3} Fe_3O_4 + \frac{1}{6} O_2 - 17{,}6 \text{ kcal/g.mol.}$$

$$Fe_3O_4 \rightarrow 3\ FeO + \frac{1}{2} O_2 - 72{,}9 \quad ,,$$

$$FeO \rightarrow Fe + \frac{1}{2} O_2 - 64{,}5 \quad ,,$$

În această situație, și la temperaturile înalte, carbonul nu poate merge la oxidarea totală (CO_2 nefiind stabil) ci numai la

$$C + \frac{1}{2} O_2 = CO + 29{,}7 \text{ kcal/g.mol.}$$

în timp ce, hidrogenul se poate oxida după reacția:

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O + 57{,}85 \text{ kcal/g.mol.}$$

Ceva mai mult, hidrogenul în prezența monoxidului de carbon reduce monoxidul de carbon

$$H_2 + CO = C + H_2O + 28{,}1 \text{ kcal/g.mol.}$$

eliberînd carbonul care intră din nou în acțiune în ciclul de reducere ce urmează.

Carbonul fiind în precipitații solide, este mai lent și nu poate acționa decît în procesul în care durata mai lungă îi permite efectuarea reacției, adică în fluo-reactor și mai cu seamă în topitura din creuzet.

Procesul în fluo-reactor : Acest proces ce se desfășoară pe la 1 000°C nu poate asigura o reducere totală, deoarece pe de o parte există reacții de disociere de natură endotermică :

$$Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + \frac{3}{2} O_2 - 195{,}6 \text{ kcal/g.mol.}$$

și necesită pe lîngă o mare cantitate de căldură (greu realizabilă într-un singur recipient), și o durată îndelungată de contact (ceea ce micșorează considerabil productivitatea), iar pe de altă parte dacă am împinge totuși reducerea pînă la Fe, acesta ar sinteriza și ar bloca procesul ; toate acestea sînt inconveniente pe care ne-am propus de la început să le evităm. Deci, în fluo-reactor se urmărește o pre-reducere în 2 stadii la produsul intermediar FeO :

$$Fe_2O_3 \rightarrow \frac{2}{3} Fe_3O_4 + \frac{1}{6} O_2 - 17{,}6 \text{ kcal/g.mol.}$$

$$\frac{2}{3} Fe_3O_4 \rightarrow 2FeO + \frac{1}{3} O_2 - 48{,}6 \quad ,,$$

Aici carbonul va putea arde parțial cu oxigenul din aer și astfel eventual ataca primul stadiu, în timp ce hidrogenul poate ataca pe ambele astfel ca din fluo-reactor să iasă la evacuare abur cu mici proporții de monoxid și bioxid de carbon :

$$Fe_2O_3 + \frac{1}{3} CO = \frac{2}{3} Fe_3O_4 + \frac{1}{3} CO_2 + 5 \text{ kcal/g.mol.}$$

În atmosfera fluidizoare nu există exces de CO și nici de căldură ca să dea reacțiile mai avansate :

$$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2 - 1{,}7 \text{ kcal/g.mol. sau}$$

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2 + 4{,}3 \quad ,,$$

În schimb există hidrogen suficient care reacționează :

$$Fe_2O_3 + H_2 = 2FeO + H_2O - 11{,}5 \text{ kcal/g.mol.}$$

Dacă însă atmosfera fluidizoare este mai rece și prea săracă în hidrogen, reacția se oprește la primul stadiu :

$$Fe_2O_3 + \frac{1}{3} H_2 = \frac{2}{3} Fe_3O_4 + \frac{1}{3} H_2O + 5{,}2 \text{ kcal/g.mol.}$$

și invers, dacă este prea bogată în hidrogen și prea fierbinte (ori sub presiune) reacția este împinsă direct la reducere totală :

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O - 25{,}1 \text{ kcal/g.mol.}$$

Aceste ultime două variante se evită, deoarece produsul Fe_3O_4 solicită fuzi-reactorului ce urmează, un efort termic mult mai mare decît FeO :

$$Fe_3O_4 \rightarrow 3Fe + 2O_2 - 267 \text{ kcal/g.mol.}$$

$$3FeO \rightarrow 3Fe + \frac{3}{2} O_2 - 170{,}4 \quad ,,$$

și anume cu $\frac{267 - 170{,}4}{170{,}4} \cong 56\%$.

Pe lîngă aceasta, Fe_3O_4 necesită o temperatură pentru topire mai înaltă (1 591°C) decît FeO (1 370°C) fapt ce nu poate fi neglijat la realizarea practică a procesului care cere tocmai o mai judicioasă repartizare a sarcinilor termice la cei 2 reactori ; pe de altă parte reducerea totală directă produce Fe solid care se sinterizează și blochează prin aceasta procesul.

Procesul în fuzi-reactor. Acest proces constă în a topi rapid cu ajutorul unei flăcări neutre de metan la 1 950°C curentul de pulbere de oxid de fier preredus, și a-i desăvîrși reducerea prin injecții pe parcurs, de metan preîncălzit la 1 000°C.

Atmosfera de topire trebuie să prezinte temperatura foarte înaltă de 1 950°C (2 228°K), ceea ce se poate obține prin preîncălzirea la 1 000°C și a metanului, și a aerului ce se reglează fără exces ; de altfel reglarea strictă a aerului este impusă și de necesitatea de a obține o atmosferă neutră care să nu reoxideze produsul preredus de fluo-reactor.

Metanul de reducere, la temperatura înaltă din fuzi-reactor se disociază instantaneu :

$$CH_4 = C + 2H_2 - 18{,}6 \text{ kcal/g.mol.}$$

ca și oxidul de fer

$$FeO = Fe + \frac{1}{2} O_2 - 64{,}5 \quad ,,$$

iar carbonul și hidrogenul în contact cu oxigenul se vor oxida conform reacțiilor :

$$C + \frac{1}{2} O_2 = CO + 26{,}4 \text{ kcal/mol.}$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O + 57{,}8 \quad ,,$$

Observăm însă că reacția hidrogenului are prioritate, viteza sa de reacție fiind incomparabil mai mare decît a carbonului care fiind și în stare solidă (precipitat în pulbere fină) nu va avea timp ca pe scurtul parcurs al curentului pînă în creuzet să reacționeze integral.

Procesul în fuzi-reactor se va desfășura deci după mecanismul :

$$FeO + \frac{1}{2} CH_4 = Fe + C + H_2O - 8{,}3 \text{ kcal/g.mol.}$$

Dat fiind viteza curentului și deci durata foarte scurtă a parcursului pînă în creuzetul colector unde se colectează topitura formată din : Fe, FeO, C și ganga însoțitoare a minereului, rezultă că procesul de reducere se desăvîrșește în acest creuzet.

În baia rezultată se separă metalul la fund și zgura deasupra. În stratul zgurii reacția de reducere se desăvîrșește :

$$FeO + C = Fe + CO - 30{,}4 \text{ kcal/mol.}$$

De asemenea, în cazul unui exces de carbon va avea loc o carburare a fierului :

$$Fe + \frac{1}{3}C = \frac{1}{3}Fe_3C - 0{,}8 \text{ kcal./gmol.}$$

Ganga însoțitoare va participa la proces în funcție de componenții săi.

Uzual silicea însoțește oxizii de fier, și tendința ei de a forma silicatul de fier (faialita) care îngreuiază procesul :

$$SiO_2 + 2FeO = (FeO)_2SiO_2 + 5{,}9 \text{ kcal/mol.}$$

trebuie combătută prin adaos de calce chiar în fluo-reactor pentru a obține apoi în fuzi-reactor :

$$(FeO)_2SiO_2 + 2CaO = (CaO)_2SiO_2 + 2FeO + 21{,}94 \text{ kcal/mol.}$$

sau în orice caz, în creuzet (însă mai anevoie)

$$(FeO)_2SiO_2 + 2CaO + 2C = (CaO)_2SiO_2 + 2CO + 2Fe - 50{,}76 \text{ kcal/gmol.}$$

EXPERIENȚE DE LABORATOR

În experiențele noastre de laborator (fig. 5) am utilizat ca fluo-reactor un tub de cuarț (*5*) Ø = 48 mm, H = 1 000 mm și minereu Krivoirog în pulbere Ø = 0,01 . . 6 mm pe un grătar sită (*6*) la 150 mm de bază.

Metanul folosit s-a încălzit în prealabil la anumite temperaturi într-o serie de cuptoare electrice (la 250 mm depărtare de reactor) prin care el trece printr-un tub (Ø=23 mm L=2 100 mm) cu presiuni reglabile și a fost admis la partea inferioară a fluo-reactorului sub grătar ; înălțimea stratului inițial de fluidizat (în funcție de granulația minereului) ca și înălțimea coloanei fluidizate a fost de asemenea măsurată. Gazul fierbinte, împreună cu granulele de minereu antrenate, ajung în camera de liniștire a fluo-reactorului de unde granulele sînt evacuate printr-un deversor tubular înclinat, iar gazele care au lucrat sînt evacuate în atmosferă.

Mod operator. Experiențe la rece. S-a introdus în tubul de cuarț (*5*) pe grătarul (*6*) cantitatea de minereu cu granulația stabilită Ø = 0,06... 0,75 mm ; înălțimea stratului s-a măsurat cu rigla (*10*) ; s-a montat camera de liniștire (*7*) cu Ø = 140 mm și H = 110 mm și s-a suflat aer rece de la

un compresor în locul buteliei (*1*); cu presiuni de la 5...900 mm CA; rezistența pneumatică a stratului s-a măsurat cu manometrul (*4*) în mm col. apă; viteza curentului rezultă din calcul în funcție de presiune.

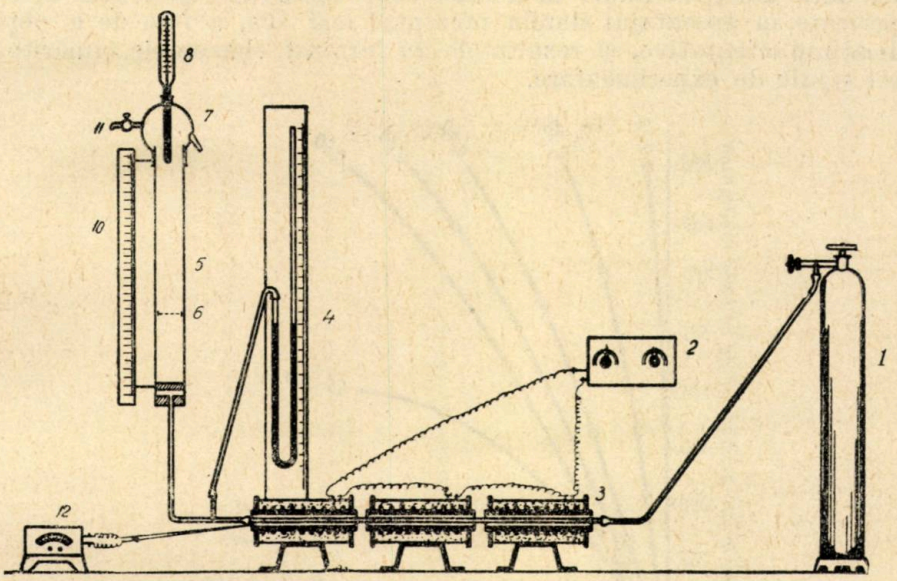


Fig. 5. — Instalație de laborator pentru fluidizare.

1 — butelie cu metan; *2* — pirometre; *3* — cuptoare; *4* — manometru; *5* — fluo-reactor; *6* — grătar; *7* — camera de liniștire; *8* — termometru; *9* — tub deversor; *10* — riglă; *11* — robinet de evacuare; *12* — reostat.

Curentul antrenează și evacuează granulele al căror diametru d satisface inegalitatea de $\leqslant \frac{V^2}{3g} \cdot \frac{m_f}{m_s - m_f}$ dedusă din ecuația lui Leva, în care $m_{s,f}$ = masa solidelor, respectiv a fluidului, V = viteza curentului fluid, g = accelerația gravitației.

Experiențe la cald. S-a folosit minereu rece iar ca fluid gazul metan înclăzit la 900°C însă la intrare în reactor temperatura sa era de 700°C, iar la 20 cm sub camera de liniștire temperatura scăzuse la 270°C, înălțimea stratului de fluidizat s-a variat între 25 și 50 mm.

Gradul de reducere a particulelor crește cu durata de contact cu gazul fierbinte.

Preîncălzind minereul în afara reactorului la 700°C și introducîndu-l astfel rapid în reactor, temperatura sa în zona grătarului a scăzut la 450°C, dar gradul de reducere a fost mărit, fără însă a atinge 100%.

Încercînd a preîncălzi minereul în reactor cu o flacără exterioară care să înfășoare tubul de cuarț concomitent cu suflarea metanului fierbinte (700°C), s-a reușit ca temperatura minereului să se ridice de la 270°C (cît era fără acțiunea flăcării) la 450°C, rezultînd un grad de reducere ameliorat, comparabil cu acela obținut cu minereul încărcat fierbinte a 700°C.

Considerăm că printr-o încălzire de întreținere a reactorului cu un bobinaj electric s-ar fi putut realiza un grad de reducere mai împins, dar conform concepției noastre, aportul de căldură nu trebuie furnizat de o sursă alta decît metanul; în același timp observăm că scopul acestor experiențe în aparatajul simplu prezentat mai sus, a fost de a obține indicațiuni orientative, și rezultatele au furnizat elementele urmărite în acest stadiu de experimentare.

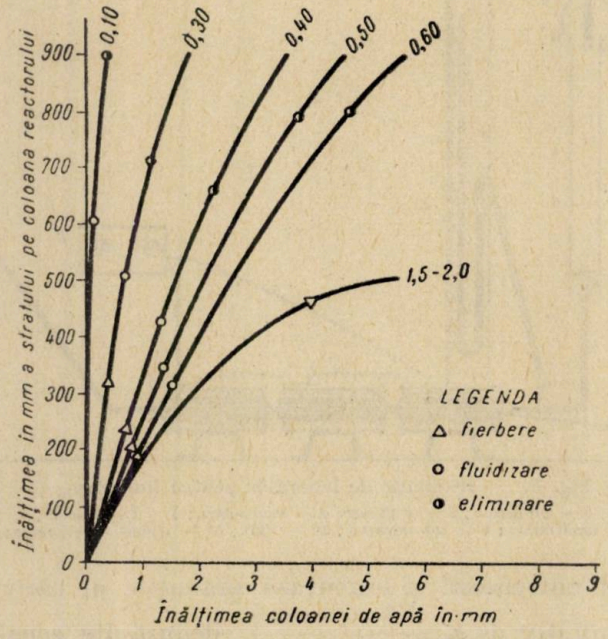


Fig. 6. — Variația evacuării particulelor în funcție de debitul de gaz.

Acest stadiu de experiențe de laborator a fost programat numai pentru a obține date calitative asupra fenomenului, și nu date cantitative care nu pot fi transpuse la scara instalației stadiului următor, deoarece legea similitudinei nu se aplică în acest caz.

Datele obținute au confirmat că procesul de reducere prin fluidizare cu metan preîncălzit este posibil.

EXPERIENȚE IN CADRUL UZINEI

Pentru rațiuni de amenajare și instalație, urmărirea cercetărilor la scară mai mare a fost transferată în cadrul uzinelor „23 August".

Pe linia de concepție prezentată mai sus, pentru experimentarea noului nostru procedeu, am proiectat un agregat unic, combinînd un fluo-reactor în serie cu un fuzi-reactor ciclon vertical prevăzut la partea sa inferioară cu un creuzet colector în care să se depună topitura și să se decanteze metalul și zgura ce rezultă.

Fenomenele în curentul ciclonat au început să fie studiate abia în ultima vreme, în special la arderea cărbunelui pulverizat. În U.R.S.S. lucrări experimentale interesante au fost executate în ultimii 30 ani la Institutul Politehnic Odesa, Şcoala Superioară tehnică de la Moscova, Institutul Industrial de la Kuibîşev etc. [4]; de asemenea şi în S.U.A. s-a realizat (1947) un cuptor ciclon vertical, iar în R.F.G. unul orizontal, cuptoare care s-au răspîndit în industrii. În Anglia, Haveman a prezentat

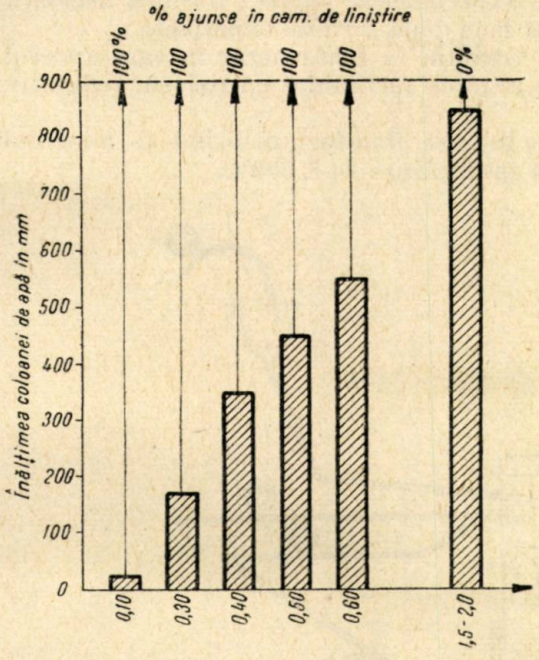


Fig. 7. — Dependenţa dintre particulele ajunse în camera de liniştire şi presiunea în mm coloană de apă.

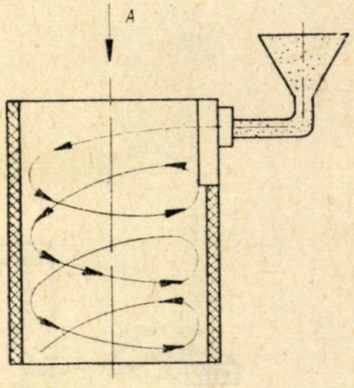


Fig. 8. — Schema de circulaţie în spirală a minereului.

o *Teorie a camerii de ardere în spirală* prezentînd schema de principiu a camerei în care un curent ciclon poartă particulele de combustibil solid sau lichid într-o mişcare spirală pînă la arderea lor completă.

În metalurgie, transpunerea fenomenului de reducere în curent ciclonat se află încă în fază experimentală; se cunoaşte aplicarea lui cu succes la reducerea minereurilor de cupru de colectivul T o n k o n o g h i i [5] unde temperatura de reacţie mai scăzută nu pune probleme dificile; de asemenea se cunoaşte şi urmărirea aplicării lui (aici însă extrem de dificilă) la reducerea minereurilor de fier cercetată în ultimii 6 ani de un colectiv din Kazahstan, de colectivul BISRA [6], de colectivul ORF [6], şi de colectivul IRSID, dar nici unul din aceste colective foarte puternice n-a publicat decît informaţii orientative. Cercetările sînt anevoioase şi este edificatoare declaraţia preşedintelui colectivului BISRA în 1956 că soluţia sa va putea atinge stadiul industrial abia peste 10 ani [6].

În această situație, colectivul de cercetări din Centrul de cercetări metalurgice din Acad. R.P.R. a inițiat încă din 1958 cercetări în acest domeniu atacînd reducerea minereului de fier în curent ciclonat de pe poziția unei soluții care reprezintă o fază mai avansată, tocmai prin repartizarea sarcinii termice (importantă și dificil de realizat) la doi reactori în serie al căror efort termic individual se găsește astfel micșorat la valori mai ușor accesibile.

Pentru a cerceta și verifica experimental puterea termică necesară a fuzi-reactorului, ne-am propus a face două serii de experiențe :

— reducerea într-o singură treaptă, în fuzi-reactor în care aportul caloric concentrat să fie adus de arderea metanului cu oxigen, respectiv cu aer preîncălzit, și

— reducerea în două trepte în serie, fluo-fuzi, utilizînd și minereul preredus și metanul și aerul după preîncălzire la 1 000°C.

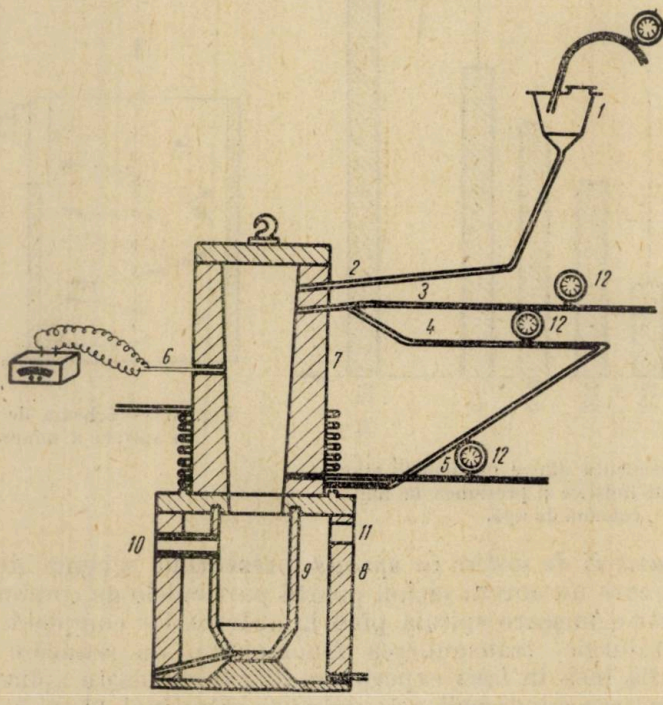


Fig. 9. — Schema instalației nr. 1 de topire ciclonată.

1 — pîlnie de alimentare cu minereu ; *2* — tub pentru minereu ; *3* — tub pentru metan de combustie ; — *4* tub pentru aer preîncălzit ; *5* — tub pentru metan de reducere : *6* — pirometru ; *7* — reactorul ; *8* — cuptor ; *9* — creuzetul colector ; *10* — fereastră de evacuare a gazelor de reacție ; *11* — fereastră de evacuare a fumului din cuptor ; *12* — manometre.

Reducerea într-o singură treaptă. Instalația (fig. 9) constă dintr-un tub reactor vertical gros, ușor tronconic cu baza mică în jos, prevăzut la partea superioară cu un arzător tangențial tip de sudură, alimentat cu metan din conductă pentru combustie și topire, și cu aer preîncălzit

într-o spirală înfășurată pe reactor; minereul în pulbere este introdus deasupra arzătorului printr-un tub în legătură cu o pîlnie închisă pusă sub presiune cu aer rece comprimat. La partea inferioară reactorul este prevăzut cu un injector tangențial de metan rece pentru reducere și este așezat pe un creuzet colector din grafit în care el se deschide și unde topitura se depune și se decantează pentru evacuare; gazele uzate sînt răsfrînte în pierdere de viteză în sus și evacuate în atmosferă. Presiunea metanului și a aerului este măsurată cu un manometru (0,5 kg/cm²) și temperatura în reactor se măsoară periodic cu un termocuplu și pirometrul optic.

În primele experiențe reactorul fiind din electrod de grafit găurit cilindric, participa la arderea intensă a flăcării de metan, și denatura procesul, inconvenient eliminat prin utilizarea unui reactor tronconic din crom-magnezită.

Flacăra de metan cu aerul preîncălzit la 400°C era insuficient de fierbinte (1 600°C) și minereul rece (Ø = 0,06...0,12 mm) introdus pneumatic (aer la 0,2 kg/mm²) nu se topea integral; în consecință reducerea era parțială și la stadiu de Fe_3O_4.

Aceste prime încercări au arătat că trebuie un aport de căldură mai mare și la o temperatură mai înaltă. Deoarece reactorul nu permitea spargerea unei deschideri suplimentare pentru introducerea unui al doilea arzător, iar cu instalația existentă nu se putea obține aer la o temperatură mai ridicată, ca soluție de moment s-a înlocuit aerul, cu oxigen de la conductă.

Instalația nr. 1 avea următoarele caracteristici:

— pîlnia de alimentare cu minereu pulbere, = 1,75 dm³
— greutatea specifică a minereului = 5,26 kg/dm³
— tubul reactor h = 0,75 m, $Ø_i$ = 0,2 m,
— tubul de introducere a minereului Ø = 0,008 m,
— „ „ „ „ metanului de combustie Ø = 0,026 m,
— „ „ „ „ aerului „ „ Ø = 0,009 m
— „ „ „ „ oxigenului „ „ Ø = 0,006 m
— Presiunea aerului comprimat în conductă 2—4 kg/cm²,
— „ metanului pentru combustie 0,1—0,8
— „ oxigenului „ „ 0,5—2 „

Trecînd pe combustia cu oxigen, și cu un singur arzător, s-a obținut după 7 ore de încălzire o temperatură în interiorul reactorului de 1 960°C, la care s-a început introducerea minereului (3,5 kg în 30 min); cu toate că alimentarea cu minereu nu era uniformă și continuă, totuși în trecerea lui în spirală prin reactor a fost topit integral pe pereții tubului scurgîndu-se în creuzetul colector de la bază. Reglarea curentului de metan de reducere prezenta anumite dificultăți: un exces mare de metan producea un nor de funingine ce era antrenată și evacuată de gaze.

Topitura captată în reactorul topitor (fuzi) la solidificare formează o masă compactă. Masa solidificată desprinsă din creuzetul colector este prezentată în figura 10.

Materialul prezintă o reducere incompletă : magnetită hipidimorfă într-o masă fundamentală vitroasă.

Examenul microscopic (fig. 10 *a*) arată următoarea constituție aproximativă : magnetită 30% cu aspecte diferite : dendritic, globular, punctiform pe un fond de masă vitroasă feruginoasă 40%, cu plăji de faialită 20%, cu insule de ferită (globulară) 2% și goluri 8%.

Acest material captat în creuzetul colector în mediul reducător rezultat din proces, suferă în continuare o reducere sensibilă astfel încît după solidificare fiind scos și retopit într-un creuzet de magnezită, într-un cuptor electric Taman, în atmosferă neutră de azot la 1 600°C timp de 20 min a produs un regulus de oțel moale cu aspectul din figura 11.

Pentru a cerceta procesul ce are loc în zona injectorului de metan de reducere, s-a scos o probă din acea zonă, care la solidificare a prezentat o granulă de metal cu aspect pronunțat cementitic, însoțită de zgură.

Aceasta dovedește că în zona în care metanul domină, reducerea este completă pînă la carburarea totală ; în același timp însă, nestăpînind reglarea combustiunii, excesul de oxigen reoxidează parțial pe traseul din creuzet fierul redus de metan.

Experiențele făcute cu această instalație au arătat că procedeul nostru permite extragerea fierului în stare topită direct din minereu, folosind ca agent unic metanul și putînd împinge reducerea pînă la carburare (oțel moale... fontă) în funcție de reglarea combustiei și a metanului de reducere.

De asemenea experiențele din acest studiu au scos în evidență indicațiile practice pentru modificările îmbunătățitoare de adus instalației și modului operator :

1. Micșorarea sarcinii termice a fuzi-reactorului prin uscarea, preîncălzirea și prereducerea minereului imediat înainte de a fi introdus în fuzi-reactor ; aceasta arată că pentru facilitarea procesului de fuzi-reducere este indispensabil să se insereze în amonte fluo-reactorul conceput inițial.
2. Condiționarea minereului cu adaosuri de fondanți pentru a-i coborî punctul de fuziune cît mai jos, ținînd totuși seama ca volumul de material astfel sporit ce urmează a fi topit să mențină procesul în limita economică justă ; în cazul minereurilor silicioase, adaosul de calce urmărește și fixarea silicei lăsînd oxizii de fier să participe liberi la reducere.
3. Asigurarea circulării materialului în mișcare uniformă și continuă, reglabilă, prin :
   — alimentarea fluo-reactorului cu amestecul de minereu și fondant, cu un transportor-melc, dozator,
   — trecerea amestecului din fluo în fuzi-reactor prin tubul deversor, cu viteza creată de presiunea gazelor de fluidizare.
4. Asigurarea topirii complete a amestecului în reactorul de topire prin :
   — lungirea drumului de parcurs, deci lungirea tubului reactor prin virole ce se pot intercala după necesitate,

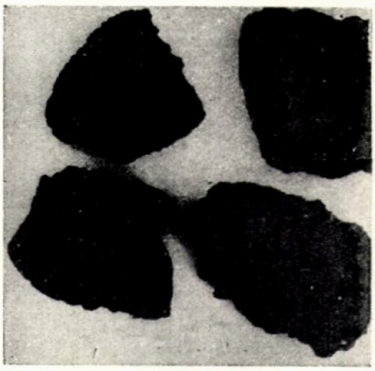


Fig. 10.—Probe luate din creuzetul de colectare.

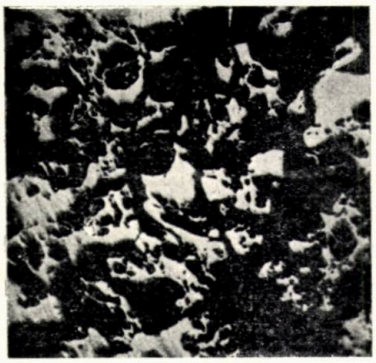


Fig. 10 *a*.—Magnetită hipidimorfă, în masă fundamentală vitroasă.

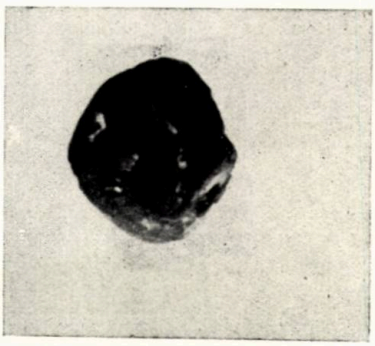


Fig. 11.—Topitura de oţel.

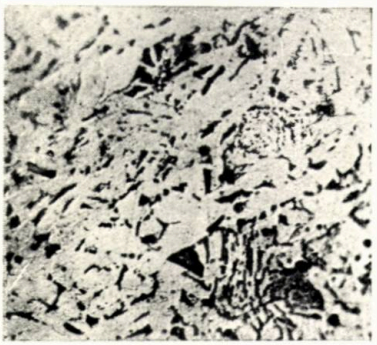


Fig. 11 *a*. — Structura materialului topit în cuptorul electric (zonă ferito-perlitică).

Fig. 12

Fig. 12 *a*

Structura cementitică a picăturii metalice din zona excesului de metan.

— sporirea aportului de căldură, mărind numărul de arzătoare tangențiale, și preîncălzind la 1 000°C atît metanul cît și aerul de combustiune.

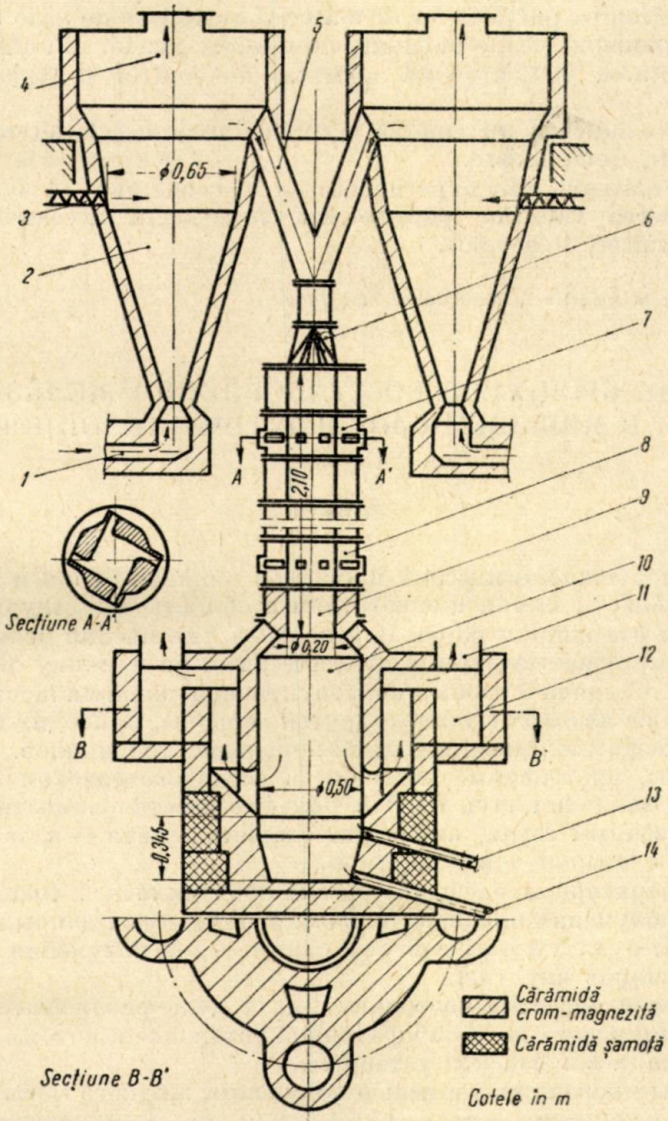


Fig. 13.—Schema instalației nr. 2 de topire ciclonată (proiectată).

1 — focarul fluo-reactorului; *2* — fluo-reactor; *3* — alimentator melc pentru minereu; *4* — camera de liniștire; *5* — tub deversor; *6* — distribuitor; *7* — virolă cu arzătoare tangențiale de topire; *8* — virolă cu injectoare tangențiale de reducere; *9* — fuzi-reactoare; *10* — cleuzet colector; 11 — deschideri de evacuare a gazelor de reacție; *12* — cameră de depunere; *13* — jgheab de evacuare a zgurii; *14* — jgheab de evacuare a metalului.

5. Asigurarea reducerii topiturii pulverizate în fuzi-reactor prin :
— distribuirea metanului de reducere în mod uniform pe periferia reactorului, cu mai multe injectoare tangențiale,
— preîncălzirea metanului de reducere la 1 000°C.
6. Reținerea particulelor de material antrenate de gaze la evacuare, organizînd șicane în canalele de ieșirea gazelor din creuzet.
7. Dotarea instalației cu aparataj de control și reglare la toate treptele.

Aceste indicații au condus la proiectarea instalației nr. 2, pentru reducerea în două trepte.

Se urmărește prin experimentarea în continuare în această instalație, obținerea valorilor parametrilor funcționali necesari trecerii la stadiul următor, semi-pilot.

Primită la redacție la data de 30 mai 1960.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД МЕТАНОМ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ И ПУТЕМ ЦИКЛОННОЙ ПЛАВКИ

РЕЗЮМЕ

Перенос технологических процессов кипящего слоя и циклонирование из области химии и энергетики в область металлургии начало внедряться все шире и шире. Перспектива увеличения извлечений по сравнению с существующими классическими на единицу объема и поверхности, с одной строны, конструктивная экономичность, механизация и даже автоматизация, с другой стороны, приводят к тому, что методы, указанные выше, находят все больше сторонников.

Опыты, проведенные авторами в исследовательском Центре Металлургии Академии наук РНР в области восстановимости железных руд естественным газом, имели две стадии: первая — в лабораторном масштабе и вторая — в заводском.

В лабораторном масштабе опыты проводились в холодном состоянии для получения предварительных необходимых данных для флюидизации газ-руда и в нагретом состоянии — для получения термохимических факторов кинетики.

Опыты в нагретом состоянии имели цель реализовать восстановимость в кипящем слое в лабораторной установке и потом — в циклонном плавлении в заводской установке.

Опыты проводились с целью получения жидкого металла (железо — сталь), используя естественный газ и для восстановления и для плавления.

Полученные данные подтвердили возможность получения углероживанного металла в жидком состоянии и дали необходимое направление для продолжения опытов в большем масштабе.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Количество влажных продуктов горения и объем воздуха для сгорания различных видов топлива (объем продуктов горения — сплошные линии, прерывистые линии — объем воздуха).

1. Коксовальный газ; 2. Мазут; 3. Природный газ; 4. Каменный уголь; 5. Смесь доменного и коксовального газа;

Рис. 2. — Калориметрическая температура горения. (Объяснения те же, что и на рис. 1).

Рис. 3. — Влияние температуры на термическое разложение метана.

Рис. 4. — Температура нагрева воздуха для получения данной калориметрической температуры горения топлива с коэффициентом избытка воздуха = 1,1.

1. Коксовальный газ; 2. Мазут; 3. Природный газ; 4. Каменный уголь; 5. Смешанный газ; 6. Генераторный и торфяной газы; 7. Доменный газ.

Рис. 5. — Лабораторная установка для восстановления в кипящем слое.

Рис. 6. — Изменение удаления частиц в зависимости от их величины и в зависимости от давления газа в мм вод. ст.

Рис. 7. — Количество частиц, достигших камеры остывания, в зависимости от их величины и давления газа в мм. вод. ст.

Рис. 8. — Схема циркуляции руды.

Рис. 9. — Схема установки циклонной плавки (1 вариант).

Рис. 10. — Пробы, взятые из сборного тигля.

Рис. 10 а. — Гипидиморфный магнетит в стекловидной массе.

Рис. 11. — Плавка стали.

Рис. 11 а. — Структура расплавленного в электропечи материала (ферритно-перлитная зона).

Рис. 12 и 13 а. — Цементная структура металлических капель из зоны избытка метана.

Рис. 13. — Схема установки № 2 для циклонной плавки (проект).

L'ÉTUDE DES PROCESSUS DE RÉDUCTION DES MINERAIS DE FER PAR LE GAZ MÉTHANE, PAR FLUIDISATION ET FUSION CYCLONÉE

RÉSUMÉ

La transposition des procédés de fluidisation et de fusi-cyclonage, du domaine de la chimie et de l'énergétique, au domaine de la métallurgie extractive, offre la perspective des rendements technologiques supérieurs à ceux réalisés par les procédés existants, classiques, ainsi qu'une économie importante d'investissements, et des possibilités exceptionnelles de mécanisation et d'automation du processus de fabrication.

Les expériences faites par les auteurs dans le cadre du Centre de Recherches Métallurgiques de l'Académie de la République Populaire Roumaine, dans le domaine de la réduction des minerais de fer par fluo-fusi-cyclonage au gaz méthane, ont été développées en deux phases : de laboratoire, et d'usine. Les expériences en phase de laboratoire, préalables, ont été faites à froid, afin d'obtenir les éléments préliminaires de mouvement du fluide gaz-minerai, et à chaud, en vue d'obtenir les éléments thermo-chimiques cinétiques.

Les expériences à chaud ont eu pour but de réaliser la réduction par fluidisation dans une installation de laboratoire et ensuite par fusion cyclonée (tourbillonnée) dans une installation à l'usine.

Les recherches ont poursuivi l'obtention d'un métal fondu (fer-acier) en utilisant le gaz méthane comme agent unique : thermique et chimique de réduction ; les résultats de ces recherches ont confirmé la possibilité d'obtenir un métal à l'état fondu, carburé à volonté, et ont donné les indications nécessaires pour la continuation des expériences à plus grande échelle.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — La quantité des produits de combustion humides et le volume d'air nécessaire pour brûler les divers combustibles (—— le volume des produits de combustion, — — le volume d'air). *1* — gaz de fours à coke ; *2* — mazout ; *3* — gaz naturel ; *4* — houille ; *5* — mélange : gaz de haut fourneau, gaz de fours à coke ; *6* — gaz de gazogène à tourbe ; *7* — gaz de haut fourneau.

Fig. 2. — Température calorimétrique de la combustion (la même légende que celle de la figure 1).

Fig. 3. — Influence de la température sur la décomposition du méthane.

Fig. 4. — Température de chauffage de l'air permettant d'obtenir la température calorimétrique fournie par le combustible brûlé, avec un coefficient d'excès d'air égal à 1,1. *1* — gaz de fours à coke ; *2* — mazout ; *3* — gaz naturel ; *4* — houille ; *5* — gaz mélange ; *6* — gaz de gazogène à tourbe ; *7* — gaz de haut fourneau.

Fig. 5. — Installation de fluidisation de laboratoire.

Fig. 6. — Variation du mouvement des particules en fonction de la granulation et de la pression du gaz.

Fig. 7. — L'arrivée des particules dans la chambre de repos en fonction de la granulation et de la pression en mm de colonne d'eau.

Fig. 8. — Schéma de circulation du minerai.

Fig. 9. — Schéma de l'installation nº 1 pour la fusion cyclonée.

Fig. 10. — Echantillons pris dans le creuset collecteur.

Fig. 10 *a*. — Magnétite hippidimorphe, en matrice vitreuse.

Fig. 11. — Acier fondu (solidifié).

Fig. 11 *a*. — Structure du matériel fondu au four électrique (zone ferrito-perlitique).

Fig. 12 et 12 *a*. — Structure cémentitique d'une goutte métallique de la zone d'excès de méthane.

Fig. 13. — Schéma de l'installation nº 2 pour la fluo-fusion cyclonée.

BIBLIOGRAFIE

1. P. DUMITRAȘCU, M. ISPAS, *Procedee noi de extragere a fierului din minereuri și cercetări romînești în acest domeniu.* Studii și cercetări de metalurgie, *3*, 441—461 (1959).
2. A. GUEDROS, L'usine Nouvelle, nr. 10, 5.III.1959. Voies nouvelles en Métallurgie.
3. BRAUN, WACHTEK, *Influența adaosului de hidrogen în gazul de reducere, asupra măririi gradului de reducere a minereului de fier indigen.* Neue Hütte, *2*, *6*, 333—340 (1957).
4. Л. ГАЛИШЕВСКИЙ, Б. Д. КАНПЕЛСОН, Г. Ф. КНОРРЕ, и др. *Циклонные топки.* Государственное Энергетическое издательство, Москва-Ленинград 1958.
5. ТОНКОНОГИЙ и др., *Циклонные пирометаллургические процессы.* Цветные металлы, *1*, 30—41 (1957).
6. Progrès réalisés en 1956 dans la sidérurgie — Nations Unies, 1958. M.—ECE-305, p. 69.

REALIZĂRI ÎN R.P.R. PRIVIND PRACTICA ŞI TEORIA TURNĂRII FONTELOR ŞI OŢELURILOR*)

DE

L. SOFRONI

Producţia de piese turnate în R.P.R. a cunoscut o dezvoltare puternică în anii de democraţie populară.

Pînă la naţionalizarea întreprinderilor (anul 1948) producţia totală de piese turnate era sensibil sub 100 000 de tone/an [1].

Turnătoriile se caracterizau printr-o productivitate foarte mică datorită unui procent ridicat de muncă manuală. În această perioadă a existat doar o mecanizare parţială privind mai ales operaţiile de transport şi aceasta numai la unele turnătorii de piese grele, în timp ce la turnătoriile cu producţie de serie, operaţiile se făceau exclusiv manual.

Perioada 1948—1951 se caracterizează printr-o pregătire a condiţiilor necesare în vederea creării primelor turnătorii mecanizate şi dezvoltării mecanizării operaţiilor grele de muncă (formare, transportul amestecurilor de formare, dezbatere etc.). Unele turnătorii au fost dotate cu maşini de formare ceea ce a dus la creşterea bruscă a productivităţii muncii.

În figura 1 se arată variaţia producţiei turnătoriilor de piese din fontă cenuşie, fontă maleabilă, oţel turnat şi metale neferoase în perioada 1951—1959.

În perioada primului cincinal (1951—1955) au intrat în funcţiune primele turnătorii de serie, complet mecanizate : două pentru fontă, una pentru oţel şi una pentru fontă şi oţel, cu opt conveioare.

Cincinalul al doilea (1956—1960) se caracterizează printr-o dezvoltare şi mai puternică a producţiei de piese turnate prin intrarea în funcţiune a încă 4 turnătorii mecanizate : 3 pentru fontă cenuşie şi 1 pentru oţel, cu 5 conveioare.

În figurile 2 şi 3 se arată situaţia repartizării turnătoriilor de fontă cenuşie şi oţel în funcţie de capacitatea lor (situaţia din anul 1958).

Producţia de piese turnate din fontă cenuşie reprezenta în anul 1958 cca. 78% din producţia totală, iar producţia de oţel turnat 19,4%, iar cea de fontă maleabilă —1,2%. Se vede că procentul corespunzător pieselor turnate din oţel este de aproape două ori mai mare faţă de procentul mediu mondial (10%), iar cel al fontelor maleabile de aproape 4 ori mai

---

*) Rezumat al comunicării prezentate la prima conferinţă naţională a turnătorilor din R. P. Bulgară (18—21 mai 1960, oraşul Russe).

mic în comparație cu producția medie mondială (4,7%). De aici necesitatea de a dezvolta producția de fonte superioare (cenușii și maleabile) în vederea înlocuirii parțiale a pieselor turnate din oțel.

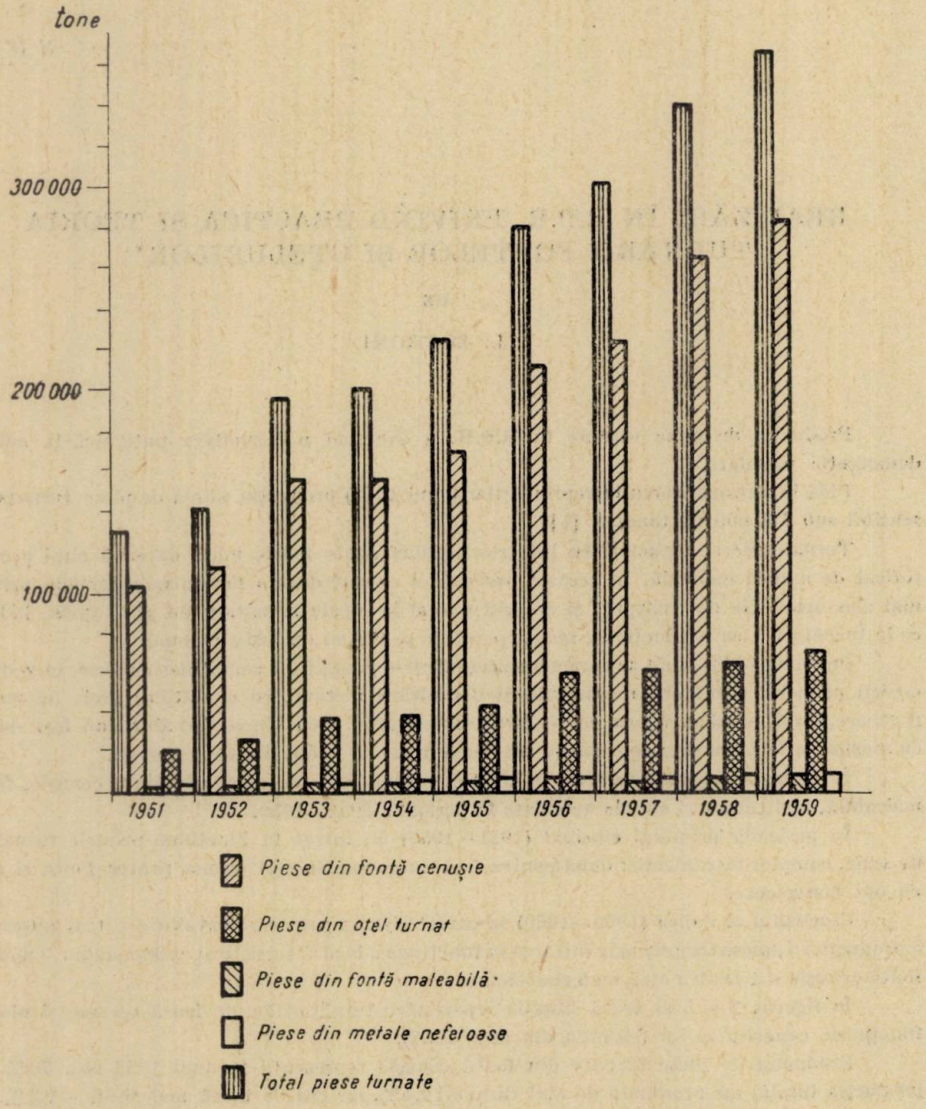


Fig. 1. — Dezvoltarea producției de piese turnate în perioada 1951—1959.

În vederea măririi productivității muncii, îmbunătățirii condițiilor de muncă și micșorării prețului de cost al pieselor turnate, în prezent se merge pe linia închiderii turnătoriilor mici nerentabile și a specializării turnătoriilor mai mari după natura metalului, destinație și greu-

tatea pieselor turnate. Astfel, în momentul de față există turnătorii specializate pentru piese de mașini agricole, tractoare, automobile, utilaj petrolifer, pentru turnarea de lingotiere și poduri de turnare, segmenți de pistoane, radiatoare și vane etc.

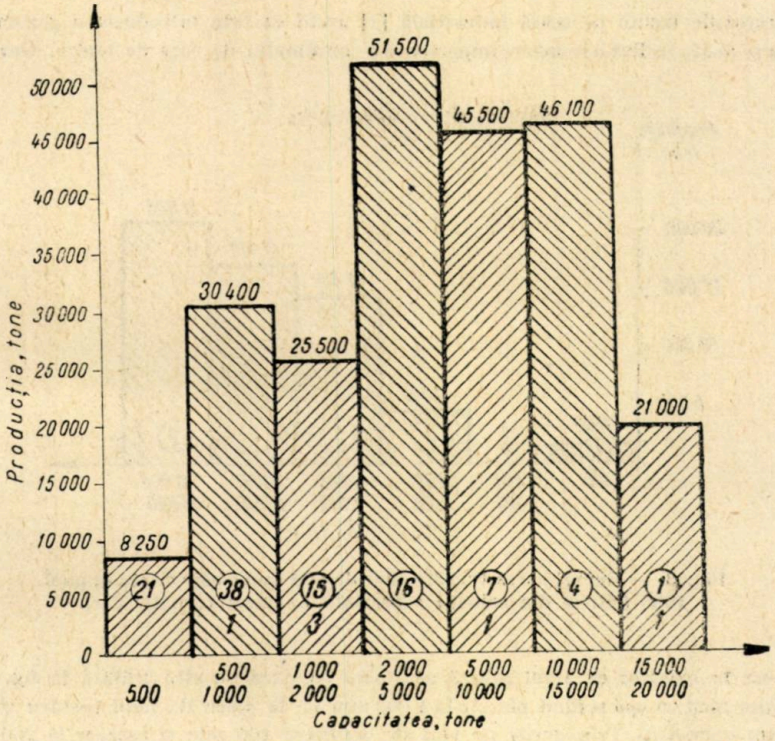


Fig. 2. — Repartizarea turnătoriilor de fontă după capacitate, în anul 1958 (cifrele din coloane reprezintă numărul turnătoriilor).

O dată cu dezvoltarea producției de piese turnate s-a pus cu toată seriozitatea și problema introducerii tehnicii noi în turnătorii. Începînd cu cincinalul al doilea, o dată cu înființarea Institutului tehnologic pentru construcții de mașini și electrotehnică și cu întărirea serviciilor metalurgului șef din uzine, problemele de tehnică nouă, de studiu și aplicare, au fost atacate în mod sistematic. La rezolvarea multor probleme legate de tehnica nouă în turnătorii participă de asemenea și alte instituții științifice ca : Centrul de Cercetări Metalurgice al Academiei R.P.R., Institutul de Cercetări Metalurgice Departamental, Colectivele de la Institutele politehnice etc.

Dăm mai jos, principalele realizări practice și de cercetare în domeniul îmbunătățirii calității fontelor și oțelurilor precum și în acel al tehnologiei de formare și turnare.

1. REALIZĂRI ÎN DOMENIUL ÎMBUNĂTĂȚIRII CALITĂȚII FONTELOR ȘI OȚELURILOR

1. *Probleme de elaborare.* În ultimul timp în țara noastră s-a acordat o atenție deosebită intensificării procesului de topire a fontei în cubilou în vederea obținerii unor temperaturi de turnare ridicate, asigurînd în același timp un consum de cocs cît mai redus.

În acest sens majoritatea cubilourilor din țară este prevăzută cu trei rînduri de guri de aer. În cîteva turnătorii se folosește aer preîncălzit, iar în altele cubilouri răcite cu apă.

În scopul măririi temperaturii fontei (cu 40—50°C) în unele turnătorii se adaugă în încărcătura cubiloului 2% carbură de calciu.

Încercările făcute pe scară industrială [2] arată că prin introducerea gazului natural în cubilou se poate realiza o reducere importantă a consumului de cocs de topire. Gazul metan

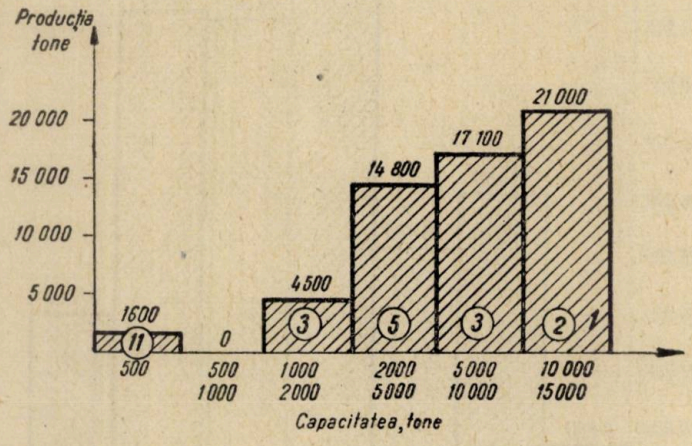


Fig. 3. — Repartizarea turnătoriilor de oțel după capacitate în anul 1958 (cifrele din coloane reprezintă numărul turnătoriilor).

se introduce în amestec cu aerul prin 3 arzătoare (construcția este arătată în fig. 4), avînd capul arzător răcit cu apă și fiind plasate la 1 000 mm de la placa de fund (pentru un cubilou de 500 mm diametru). Prin gurile de vînt de diametru 100 mm și așezate la 200 mm sub nivelul injectoarelor, se introduce aer rece suplimentar.

Consumul de gaze naturale este de 40 Nm^3/t de fontă lichidă (la presiunea de 0,5 atm.). Prin aceasta consumul de cocs de topire a scăzut cu cca. 50%, randamentul termic al cubiloului a crescut de la 26 la 33%. Consumul de calcar s-a redus cu 50%, producția orară a cubiloului a crescut cu 55% datorită unei viteze mai mari de topire. Temperatura fontei la jghiab a fost de 1 350—1 360°C (măsurată cu pirometrul optic fără corecție). Compoziția fontei topite în cubilouri cu gaze naturale și cocs nu suferă modificări sensibile afară de conținutul de sulf, care scade cu 0,01—0,02%. În prezent cubilourile cu gaz natural și cocs încep să lucreze în mai multe turnătorii.

Unele turnătorii încep să treacă la folosirea cubilourilor cu căptușeală bazică în vederea obținerii fontelor cenușii de calitate superioară și mai ales a fontelor cu grafit nodular.

Experiențele făcute la una din uzine cu un cubilou de 400 mm diametru au arătat că următoarele amestecuri pentru căptușală au dat rezultatele cele mai bune : 1) 70% magnezită granulată (40% — 1—3 mm, 20% — 3—7 mm și 10% — 7—10 mm), 18% argilă, 10% grafit, și 2% bentonită ; 2) 88—93% magnezită granulată (60% — 1—5 mm, 40% — 5—10 mm) 5—10% clorură de magneziu și 2% sticlă solubilă. Consumul de căptușală este în medie de cca. 18 kg magnezită pe tona de fontă lichidă.

La elaborarea în cubiloul cu căptuşală bazică, în aceleaşi condiţii de încărcătură metalică, compoziţia chimică a variat în medie astfel:

C	Si	Mn	S	P
+0,35 10%	−0,11 6,3%	+0,11 20%	−0,06 46%	—

Compoziţia zgurii a fost în medie

SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	FeO	MnO	S
25,3%	24,9%	9,4%	33,6%	4,4%	0,9%	0,6%

iar indicile de bazicitate a fost în medie de 1,75%.

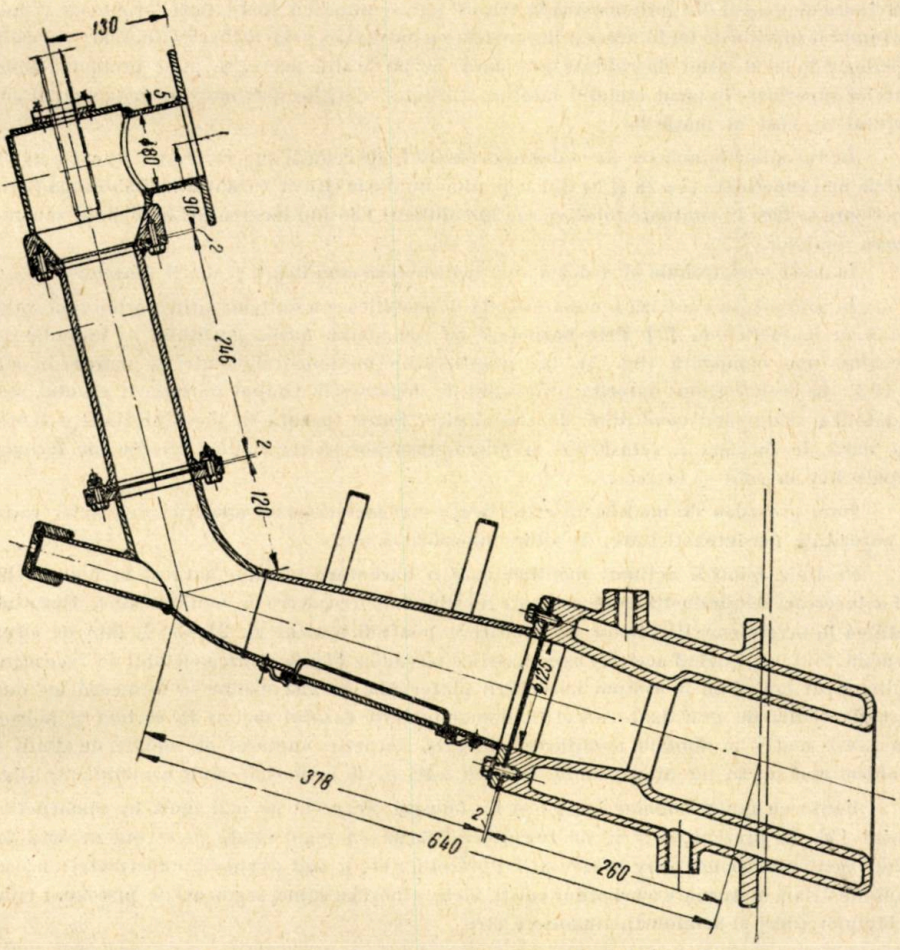


Fig. 4. — Arzător fără flacără folosit la un cubilou de 500 mm diametru.

Rezistența la tracțiune a fontei elaborate în cubiloul bazic este în general mai mare (cu cca. 6%), iar volumul de retasuri cu cca. 20% mai mic decît la fontele corespunzătoare elaborate în mod obișnuit.

Fonta maleabilă, și în unele turnătorii, fonta cenușie, se elaborează în cuptoare rotative alimentate cu gaz natural. Elaborarea în aceste cuptoare asigură temperaturi ridicate de turnare (1 450—1 500°C), o omogeneitate destul de bună a fontei etc. Capacitatea cuptoarelor rotative variază între 300—3 000 kg. În ultimul timp în unele turnătorii fonta maleabilă se elaborează după procedeul Duplex: cubilou-cuptor rotativ.

La elaborarea oțelurilor se folosesc într-o serie de turnătorii cuptoare electrice acide și semi-acide care lucrează în condiții avantajoase în comparație cu cuptoarele electrice bazice (consum mai redus de refractare, durată scăzută de elaborare etc.).

2. *Utilizarea fontelor superioare.* Avînd în vedere dezvoltarea mare a industriei constructoare de mașini din țara noastră în viitorii ani, se pune cu toată tăria problema reducerii consumului specific de fontă necesar la construirea mașinilor, prin utilizarea fontelor de calitate superioară în locul celor de calitate inferioară, iar pe de altă parte, se pune problema folosirii fontelor superioare în locul oțelului laminat, turnat și aliajelor neferoase în vederea micșorării prețului de cost al mașinilor.

În turnătoriile noastre se elaborează curent fonte cenușii superioare (Fc 21 și Fc 24) însă fontele mai superioare (Fc 28 și Fc 32) se produc numai în cîteva turnătorii. Elaborarea fontelor superioare se face în cuptoare rotative sau în cubilouri folosind încărcături bine alese sau modificarea fontelor.

În acest sens, trebuie să se dea o atenție deosebită modificării și alierii fontelor.

În prezent, se studiază o nouă metodă de modificare a fontelor prin barbotarea gazului metan în fonta lichidă [3]. Prin barbotare cu gaz metan forma grafitului se îmbunătățește devenind mai compactă (fig. 5), iar proprietățile mecanice ale fontei se măresc în medie cu 15%. În același timp, datorită procesului de degazare în timpul barbotării gazului metan și datorită schimbării condițiilor de cristalizare, fonta turnată în piese prezintă o tendință mai mică de formare a retasurilor și microretasurilor, a tensiunilor interne, de formare a crăpăturilor la cald și la rece.

Noul procedeu de modificare este eficace mai ales în cazul apariției defectelor cauzate de porozități, necompacticitate, de albire superficială etc.

Pe linia folosirii acțiunii modificatoare a barbotării gazului natural în fonta lichidă, se fac încercări semiindustriale de scurtare a ciclului de recoacere a fontelor albe. Rezultatele arată că în aceste condiții ciclul de recoacere poate fi scurtat cu 25—30% față de situația normală, fontele păstrînd aceleași caracteristice mecanice [4]. Scurtarea ciclului de recoacere se explică prin faptul că în timpul barbotării fontei albe cu gaz metan se formează un număr mare de centri de grafitizare datorită descompunerii gazului metan în carbon și hidrogen. Din acest motiv la fontele modificate cu gaze naturale numărul de nodule de grafit este de obicei mai mare, iar dimensiunile lor mai mici decît la fontele albe nemodificate (fig. 6).

Fonta cu grafit nodular începe să fie folosită din ce în ce mai mult în construcția de mașini [5]. În prezent, o serie de turnătorii toarnă cu regularitate piese din această fontă (saboți pentru vagoane, piese pentru utilaj petrolifer etc.). Sînt avansate experiențele pe scară semiindustrială de turnare a arborilor cotiți, biele, arbori cu came, segmenți de pistoane, cilindri de laminor (duri și semiduri), lingotiere etc.

Experiențele arată [6] că segmenții de piston turnați din fontă cu grafit nodular cu un conținut de siliciu cuprins între 4—5%, fosfor între 0,4—0,6%, cu structura feritică, se caracte-

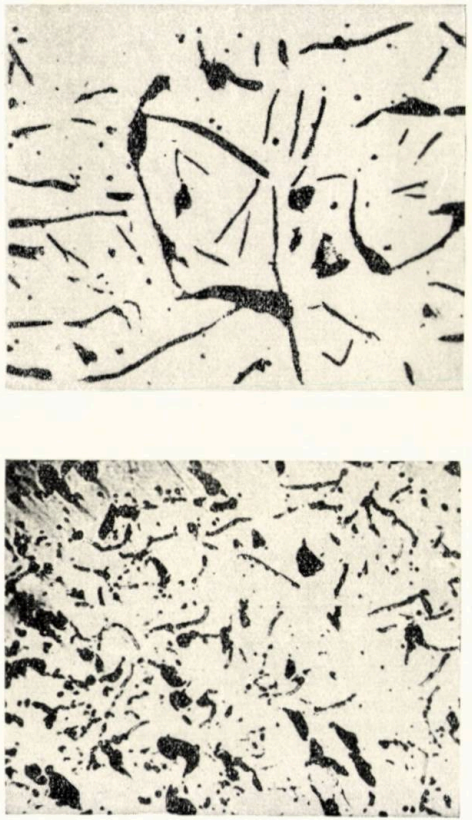


Fig 5. — Structura fontei cenușii înainte de barbotare (*a*) și după barbotare (*b*) cu gaz metan. Mărire 150 ×.

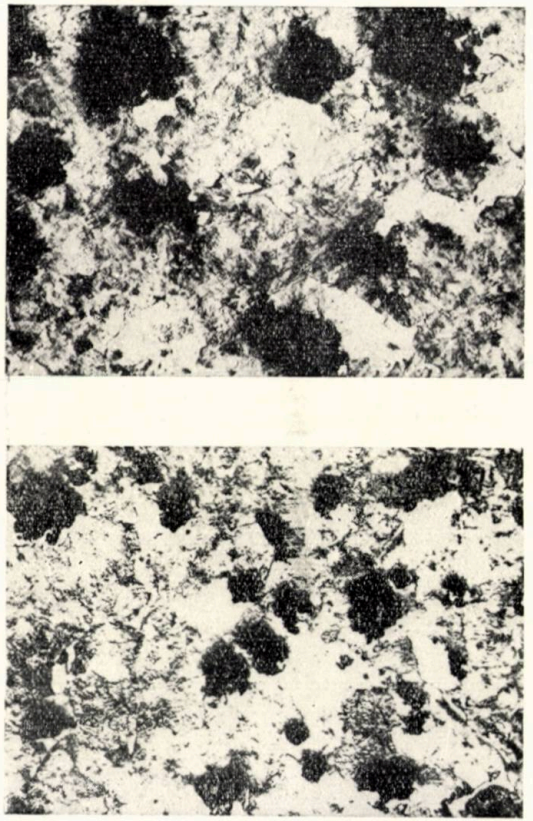


Fig. 6. — Structura fontelor maleabile recoapte nebarbotate (*a*) și barbotate (*b*) cu gaz metan. Mărire 150 ×.

rizează printr-o rezistență la uzură mai bună și proprietăți fizico-mecanice mai superioare decît a segmenților obișnuiți.

Sînt avansate de asemenea experiențele semiindustriale de înlocuire a fontelor maleabile prin fontă cu grafit nodular [7]. Prin aceasta se obține o scurtare a ciclului de recoacere a fontei albe cu cca. 30—40%, fonta prezentînd unele caracteristici fizico-mecanice superioare (rezistența la tracțiune, la uzură etc.). Experiențele arată că la înlocuirea fontelor maleabile prin fontă cu grafit nodular se poate păstra tehnologia folosită la fontele maleabile, dacă prin adăugarea unei cantități mai mari de magneziu, pornind de la fonte cenușii de cubilou, se obține după modificare o fontă albă. Proprietățile de turnare (tendința de formare a crăpăturilor, fluiditatea), sînt mai bune decît la fontele maleabile.

De asemenea, în scopul de a scurta ciclul de recoacere a fontelor albe în unele turnătorii se folosește pe scară largă modificarea cu bismut și bor (în cantități de 0,03%). În felul acesta s-a ajuns să se ridice conținutul de siliciu pînă la 1,5—1,8%, ciclul de recoacere scurtîndu-se pînă la 45—50 ore. În același timp a scăzut procentul de defecte cauzate de apariția grafitului primar [8].

În domeniul fontelor s-au făcut studii cu aplicație în turnătorii relativ la eliminarea apariției grafitului interdendritic, al feritei și cementitei la suprafața pieselor cu pereți subțiri turnate în cochilă ; la micșorarea influenței fenomenelor de ereditate în cazul elaborării fontelor în cubilouri și cuptoare electrice [9] ; relativ la sulfizarea segmenților de piston ; îmbunătățirea calității segmenților etc.

II. REALIZĂRI ÎN DOMENIUL TEHNOLOGIEI DE FORMARE ȘI TURNARE

În ultimul timp, în țara noastră au început să se folosească o serie de procese de formare și turnare progresive, ca de exemplu : întărirea chimică a formelor și miezurilor cu bioxid de carbon, folosirea maselotelor cu înveliș exotermic la turnarea pieselor din oțel, turnarea în cochile, turnarea în forme obținute cu modele fuzibile, turnarea în forme coji cu liant de rășină sintetică, turnarea sub presiune etc.

1. *Folosirea procesului de întărire a formelor și miezurilor cu bioxid de carbon.* Din practică se cunosc avantajele mari ale acestui procedeu, care poate fi aplicat la orice fel de piese și are cele mai largi perspective de răspîndire, reprezentînd o mare rezervă pentru turnătorii și putînd duce la o mărire importantă a productivității muncii și la o economie de metal și materiale auxiliare.

În țara noastră, procedeul de întărire chimică a formelor și miezurilor a început să fie folosit pe scară mai largă în turnătorii începînd din anul 1957. De atunci el s-a dezvoltat continuu. Astfel numai în cadrul M.I.G-ului numărul de uzine care l-au aplicat a crescut de la 4 (în anul 1957) la 11 (în 1959), iar cantitatea de piese de oțel turnate în forme întărite cu bioxid de carbon a fost de 3,5 ori mai mare în anul 1959, față de anul 1957 (fig. 7). Totuși, comparativ cu alte țări (U.R.S.S., R. S. Cehoslovacă, R.D.G.) acest procedeu nu a primit încă la noi extinderea cuvenită. Pentru aplicarea acestui procedeu pe scară industrială au trebuit să se facă în prealabil o serie de încercări de laborator și semiindustriale care să stabilească condițiile optime de lucru.

În urma lor s-a constatat că nisipurile cuarțoase spălate din țara noastră pot servi ca nisipuri de bază în aplicarea procedeului fără o sortare în ceea ce privește granulația [10], [11].

Calitatea silicatului de sodiu produs de uzinele din țara noastră nu este cea corespunzătoare, prezentînd module diferite și în plus o serie întreagă de impurități în cantități însemnate (oxizi de fier, aluminiu, calciu). Pe baza cercetărilor făcute [12], [14] s-au determinat proprietățile optime ale silicatului de sodiu : modulul se recomandă a fi cuprins între 2,4—2,6,

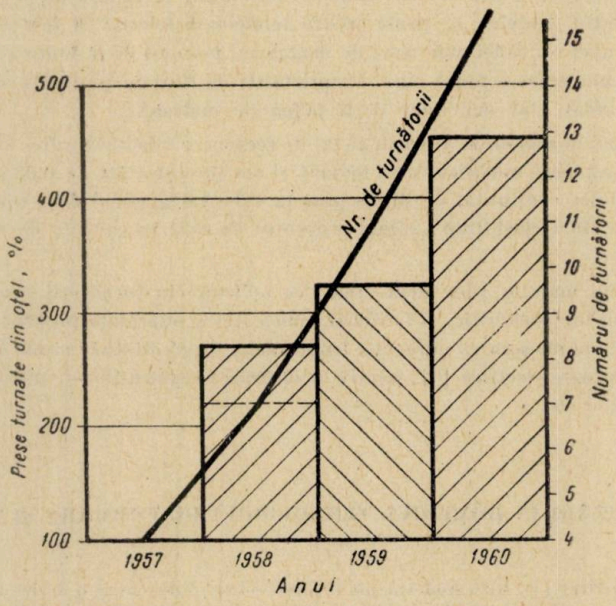


Fig. 7. — Dezvoltarea producției de piese din oțel turnate în forme obținute din amestecuri cu sticlă solubilă și întărite cu CO_2.

iar densitatea între 1,50—1,55. Întrucît în standardul în vigoare (STASS 2 202—56) nu este cuprins silicatul de sodiu cu proprietățile arătate mai sus, în prezent se lucrează la elaborarea unui standard pentru un silicat de sodiu cu caracteristicile arătate destinat exclusiv turnătoriilor.

Experiențele arată că valoarea rezistenței la compresiune și la încovoiere crește proporțional cu conținutul de sticlă solubilă și prezintă un maximum pentru o proporție de 5—6% sticlă solubilă. Acest maxim se deplasează spre valori mai mari ale conținutului de sticlă solubilă odată cu creșterea valorii modulului acesteia. Același lucru se observă și în cazul permeabilității, însă aici valoarea modulului are o influență mai mică (fig. 8).

Argila are un efect nefavorabil asupra caracteristicilor mecanice, micșorînd atît permeabilitatea cît și rezistența amestecului întărit (fig. 9). Ea mărește însă rezistența la compresiune în stare crudă lucru care este necesar în anumite condiții. Influența dăunătoare a argilei se poate compensa adăugînd în amestec 1,5% soluție de NaOH 10%, pentru un conținut de 3—4% argilă în nisip.

Aceeași influență defavorabilă asupra rezistenței la compresiune o are și adausul de praf de cărbune, de melasă, de bitum și petrol, folosite pentru mărirea capacității de dezbatere a miezurilor, pentru micșorarea higroscopicității și a formării aderențelor (fig. 9 *a* și *b*).

Încercările făcute cu privire la degajarea de gaze la temperaturi ridicate, au arătat că amestecul de formare cu sticlă solubilă și întărit cu CO_2 degajă cantitatea cea mai mică de gaze în comparație cu alți lianți folosiți în turnătorie, cu excepția argilei (fig. 10) [19].

Din practică se cunoaște că în cazul turnării pieselor de oțel în forme întărite cu CO_2 acestea au o suprafață curată și, în același timp, un grad de precizie destul de ridicat. La turnarea pieselor din fontă se constată, dimpotrivă, că aderențele sînt mult mai mari, deși temperatura de turnare a acesteia este mai mică. Acest fenomen este invers decît la turnarea pieselor de oțel și fontă în forme obișnuite.

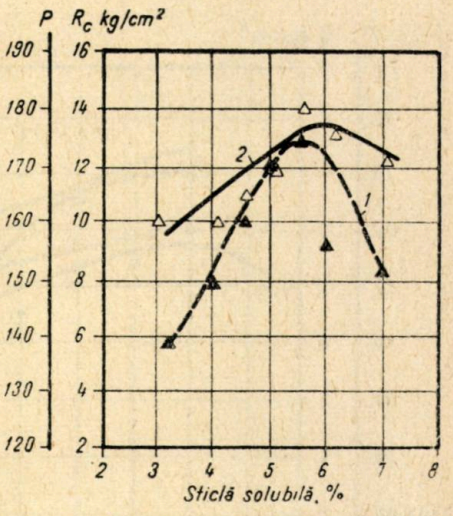


Fig. 8. — Variația rezistenței la compresiune (curba *1*) și a permeabilității (curba *2*) în funcție de conținutul sticlei solubile. (modulul 2,63; nisip de Aghireș spălat).

Aderențele sînt mai mici în cazul turnării oțelurilor întrucît silicatul de sodiu ($Na_2O.SiO_2$), care provine din descompunerea sticlei solubile, este stabil la temperaturi înalte, cînd topindu-se, formează o glazură cu grăunții de cuarț din formă, nepermițînd prin aceasta pătrunderea oțelului lichid în porii formei. La temperaturi mai joase, de turnare a fontei, sticla solubilă din formă se descompune cu formare de faialit ceea ce mărește tendința de formare a aderențelor [15]. Din acest motiv, pentru înlăturarea formării aderențelor la turnarea pieselor din fontă se adaugă în amestec praf de huilă cu flacără lungă (2—6 %).

Pentru a mări capacitatea de dezbatere a miezurilor se folosesc adaosuri de melasă și leșie sulfitică.

Regenerarea nisipului uzat din amestecurile întărite cu CO_2 este o problemă încă nepusă la punct, nici în ceea ce privește modalitatea de preparare și nici în ceea ce privește proporția de nisip vechi în amestec. Uneori se recomandă refolosirea nisipului uzat din forme și miezuri, fără altă pregătire decît măcinare, în proporție de pînă la 50 %, alte ori pînă la 10 %. Unele uzine impun înainte de utilizare spălarea nisipului uzat, pentru înlăturarea alcaliilor și a prafului.

Cercetările arată [16] că refolosirea amestecurilor întărite cu CO_2 fără a se lua nici o măsură de recondiționare în afară de măcinare, duce la creșterea cantității de Na_2O precum și a prafului, iar prin aceasta la micșorarea permeabilității (fig. 11).

Regenerarea se poate face fie pe cale uscată, prin vînturare, fie pe cale umedă, prin spălare. În ambele cazuri, o dată cu eliminarea prafului se îndepărtează și cea mai mare cantitate Na_2O, acesta micșorîndu-se pînă la 0,4—0,2 %. Prin aceasta, proprietățile fizico-mecanice ale amestecurilor regenerate se mențin la valorile inițiale.

Prin regenerarea nisipului acesta poate fi refolosit pînă la 60 % și chiar mai mult. De remarcat în acest caz că conținutul de sticlă solubilă nu trebuie mărit.

Prin desprăfuire pe cale uscată sau pe cale umedă pierderile de nisip sînt destul de ridicate (în medie de 15—20%).

Unul din factorii care frînează extinderea metodei de uscare chimică a formelor și miezurilor cu bioxid de carbon îl constituie prețul de cost ridicat al bioxidului de carbon și greu-

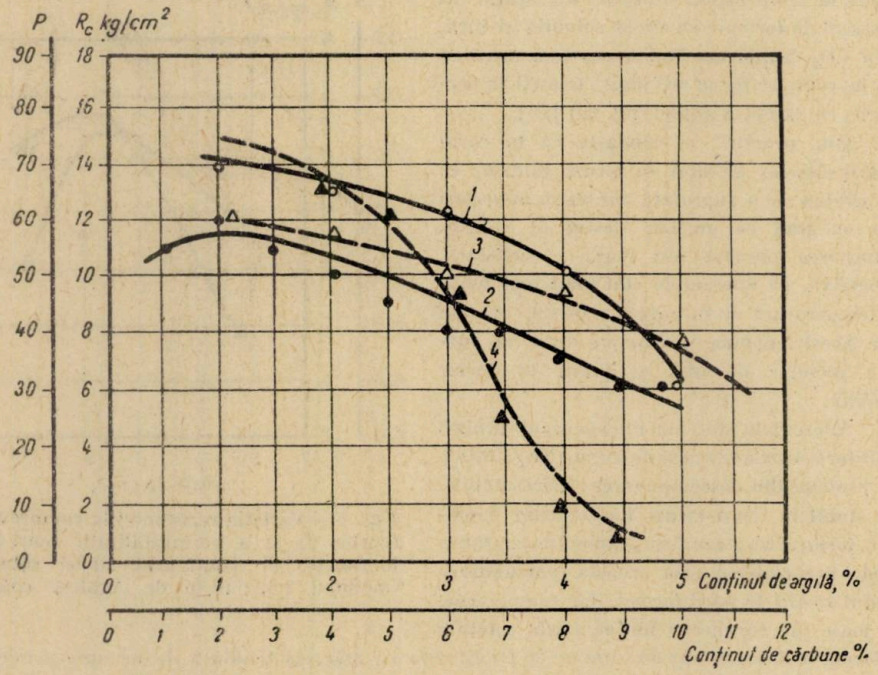


Fig. 9. *a*) — Influența conținutului de argilă (*1* și *3*) și de cărbune (*2* și *4*) asupra permeabilității și rezistenței la compresiune
1 și *2* permeabilitate; *3* și *4* — rezistența la compresiune.

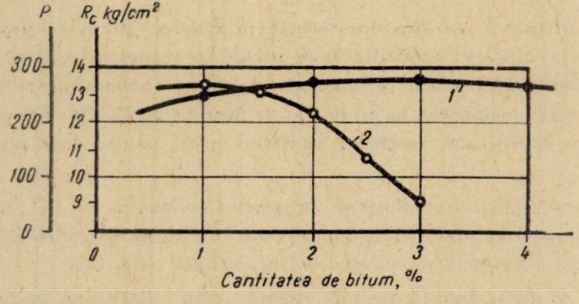


Fig. 9. *b*) — Influența conținutului amestecului de bitum cu petrol (53% bitum) asupra permeabilității (curba *1*) și rezistenței la compresiune (curba *2*).

tățile întîlnite la aprovizionarea turnătoriilor cu CO_2. Acesta se livrează de către unitățile din Ministerul Industriei bunurilor de consum la preț de produs alimentar, iar în sezonul de vară

cînd consumul de băuturi răcoritoare creşte, aprovizionarea turnătoriilor cu CO_2 se face foarte greu. Pe de altă parte, pentru extinderea largă a acestui procedeu în turnătorii, este necesară o cantitate crescîndă de CO_2.

În ţara noastră s-a construit o instalaţie centralizată de fabricaţie a CO_2 la baza căreia a stat proiectul tip elaborat de Filiala din Harkov a Institutului de Proiectări de maşini-unelte (Giprostanok) [16]. Pentru obţinerea bioxidului de carbon se foloseşte creta şi acidul sulfuric tehnic concentrat cu care intră în reacţie:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O.$$

În figura 12, este arătată schema de principiu a instalaţiei, iar în figura 13 două secţiuni. În tabela 1 sînt date cîteva caracteristici tehnice. Instalaţia are o acţiune continuă. Formarea bioxidului de carbon are loc în reactor. Acidul sulfuric pătrunde în reactor prin rezervorul de acid, fiind antrenat de aer comprimat. Emulsia de cretă-apă, în proporţie de 1 :2, se execută în amestecător, iar de aici cu ajutorul unui dozator automat intră în reactor. Gazul format în urma reacţiei trece printr-un filtru de apă şi de aici în rezervorul de gaz de cca. 5 m^3, de unde prin conducte ajunge la locurile de formare şi miezuire.

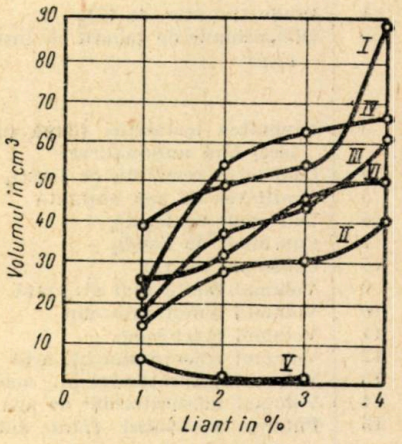


Fig. 10. — Variaţia volumului de gaze degajat în funcţie de conţinutul de liant. I. dextrină; II. Liant AN; III. Moliftan; IV. Ulei de in; V. Sticlă solubilă; VI. Bachelită.

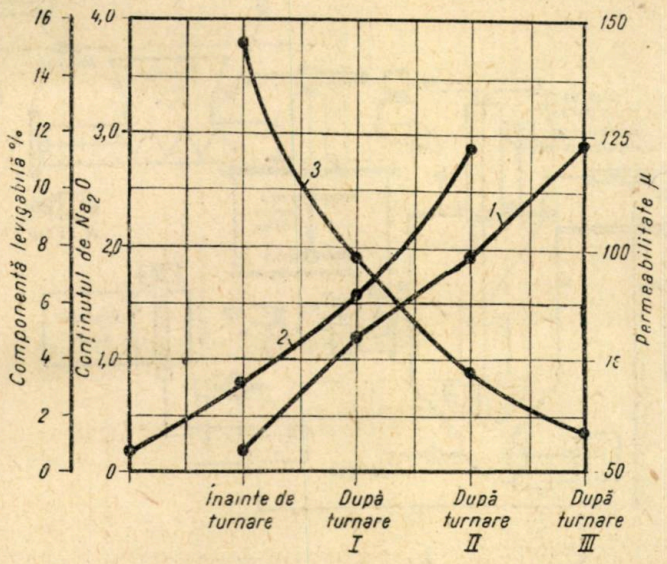


Fig. 11. — Variaţia componentei levigabile (curba *1*), a conţinutului de Na_2O (curba *2*) şi a permeabilităţii (curba *3*) după refolosirea amestecului, fără regenerare.

Tabela 1

Nr. crt.	Denumirea	Unitatea de măsură	Valori
1	Productivitatea de CO_2	m^3/h	24
2	Dimensiunile de gabarit ale instalației	m,m^2	1,75 × 1,6 = = 2,8 m^2 H = 3,14 m
3	Greutatea instalației (după proiect) fără automatizare	kg	1862
4	Cantitatea rezultată de $CaSO_4$	kg/h	150
5	Cantitatea de apă obținută	l/h	238
6	Consumul de H_2SO_4	kg/h	106
7	Consumul de $CaCO_3$	kg/h	109
8	Consumul de apă	l/h	218
9	Volumul buncărului pt. cretă	m^3	0,5
10	Volumul amestecătorului	m^3	0,16
11	Volumul reactorului	m^3	0,35
12	Volumul rezervorului pt. acid	m^3	0,50
13	Volumul măsurătorului pt. acid	m^3	0,03
14	Volumul măsurătorului de apă	m^3	0,12
15	Puterea instalației (fără automatizare).	KW	2,3

Instalația descrisă funcționează și manual fără automatizare. Avînd o productivitate de 24 m^3/oră, ea poate să asigure bioxidul de carbon necesar unei turnătorii cu o capacitate

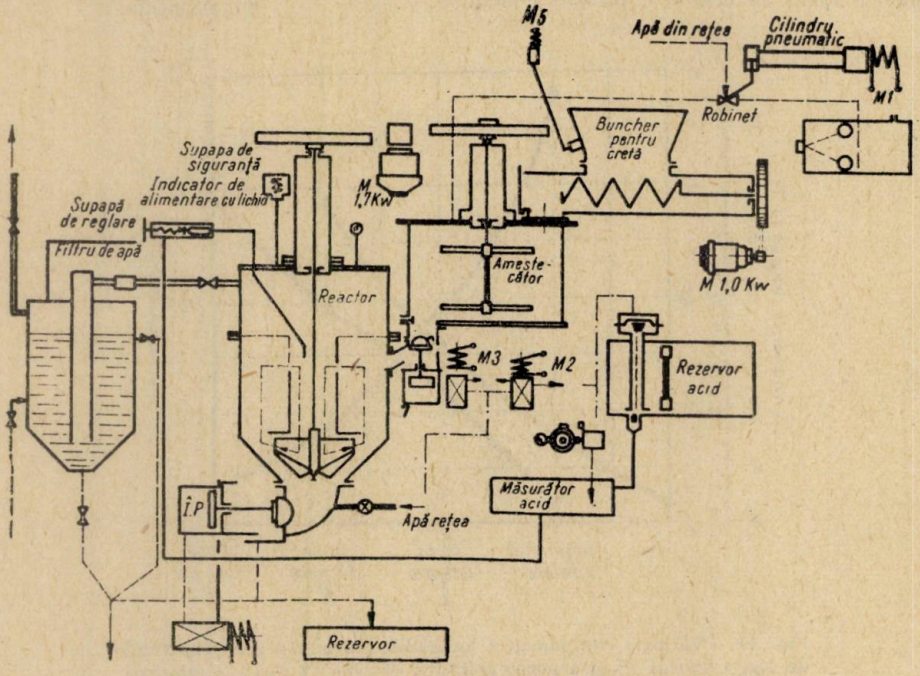
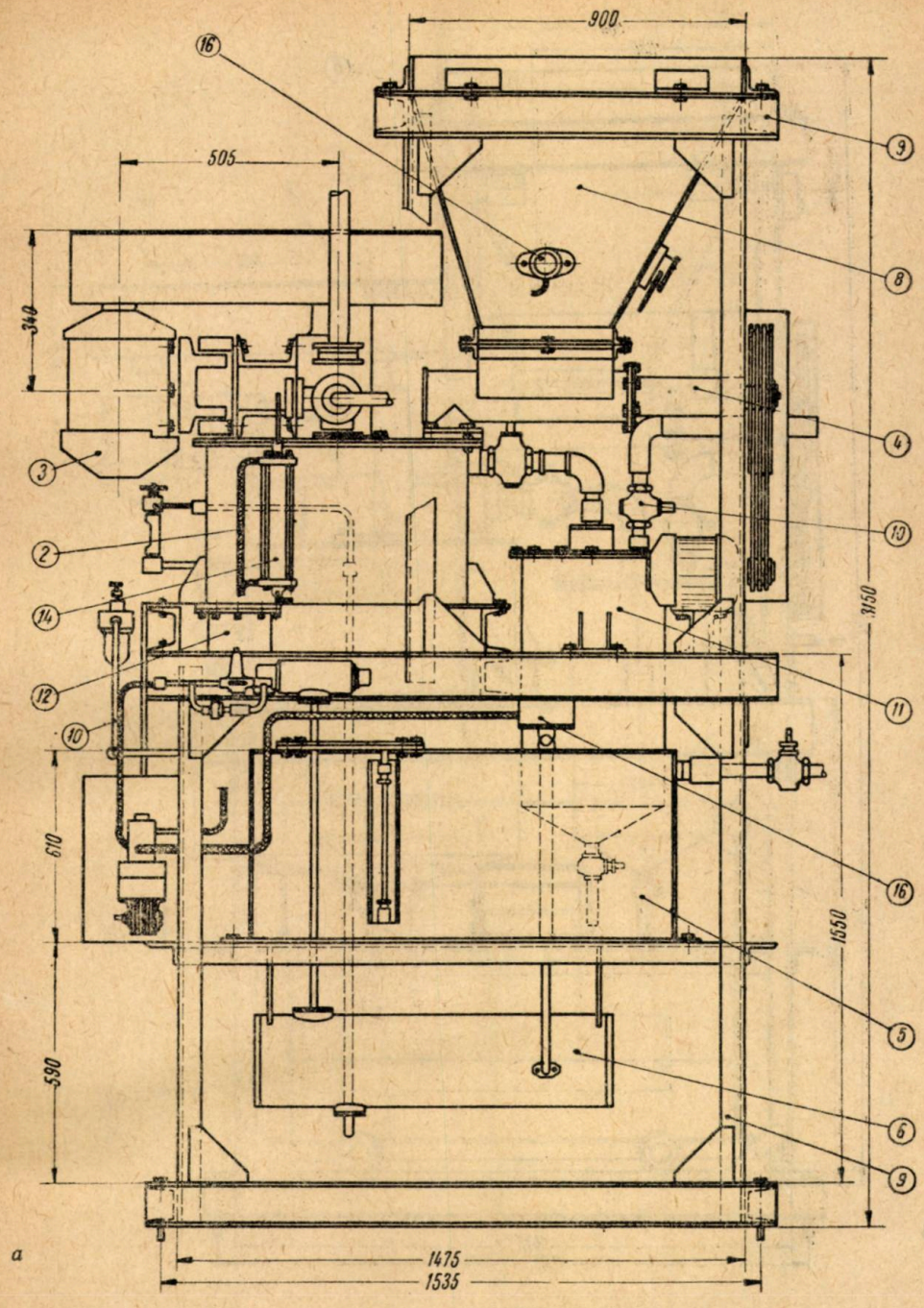


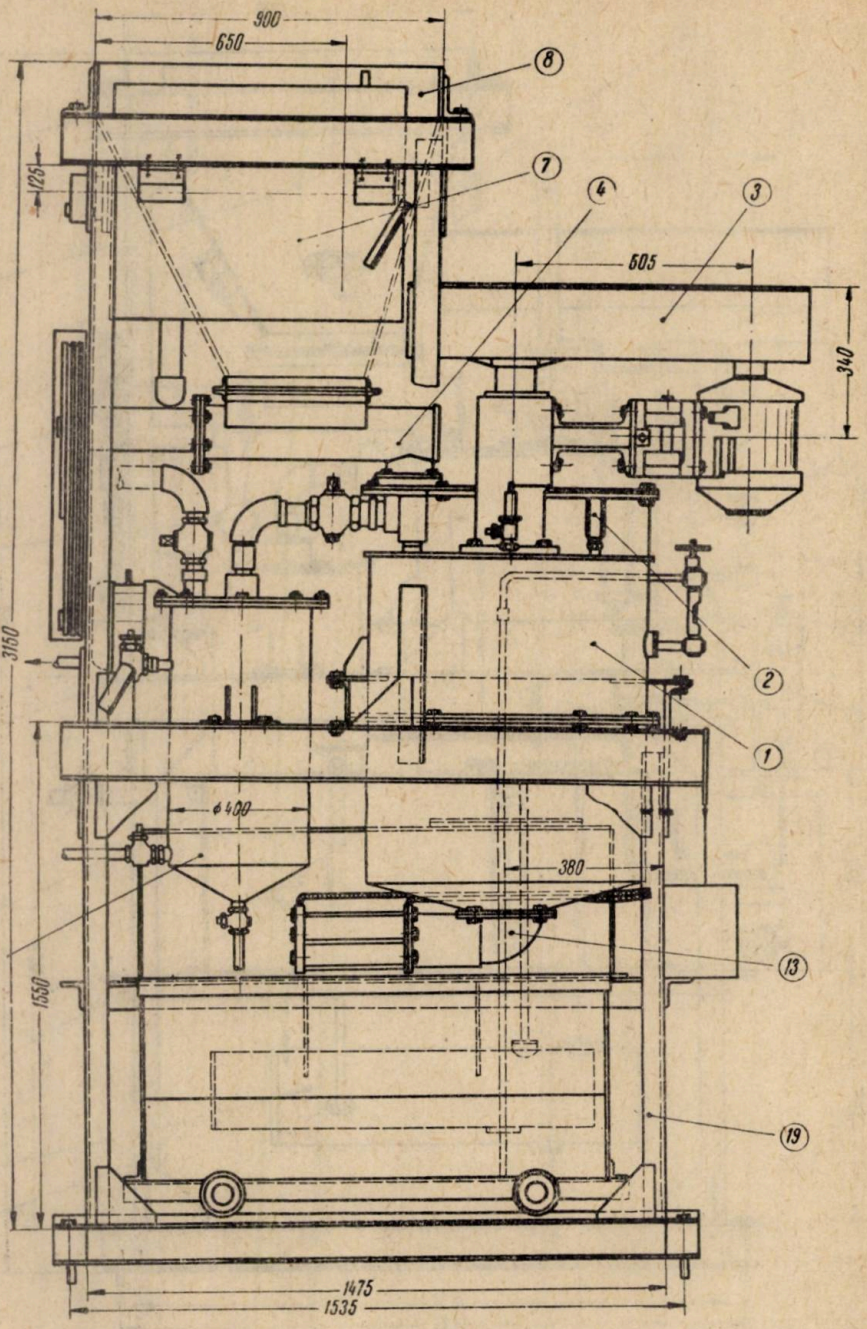
Fig. 12. — Schema de lucru a instalației de produs CO_2.



a

Secţiune A A

Fig. 13 *a*. — Secţiune prin instalaţia de produs CO_2.



Secțiune B-B

Fig. 13 *b*. — Secțiune prin instalația de produs CO_2.

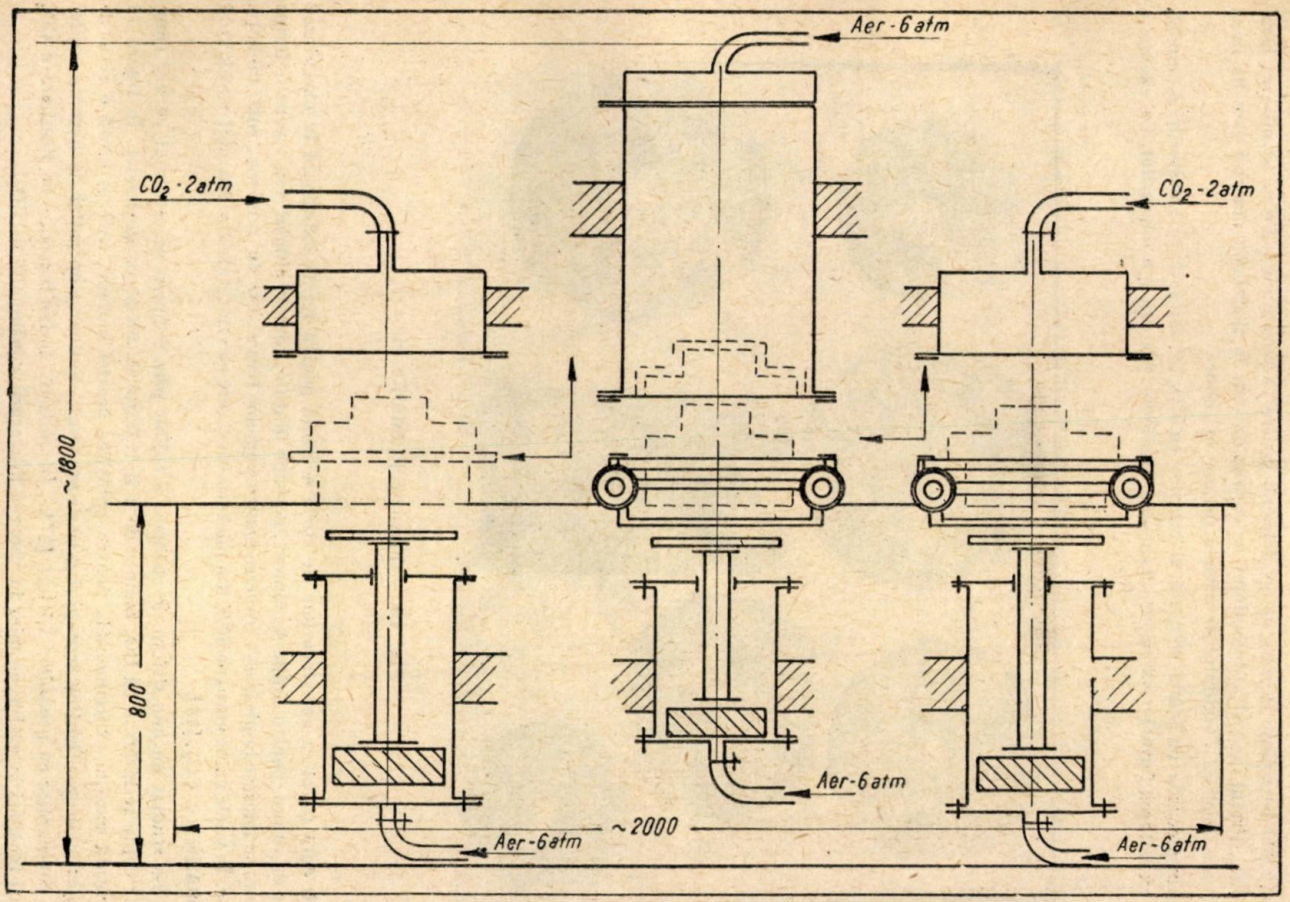


Fig. 14. — Schema de lucru a maşinii de suflat coji.

de 10—12 000 tone piese turnate pe an, folosind pentru turnare numai forme și miezuri întărite cu CO_2. Prețul de cost al bioxidului de carbon obținut în instalația descrisă este de două ori mai mic, decît al bioxidului de carbon primit în tuburi.

Amestecurile cu sticlă solubilă și întărite cu CO_2 se folosesc ca amestecuri de model, pentru executarea formelor exterioare, formelor interioare, precum și a miezurilor. Ca exemplu,

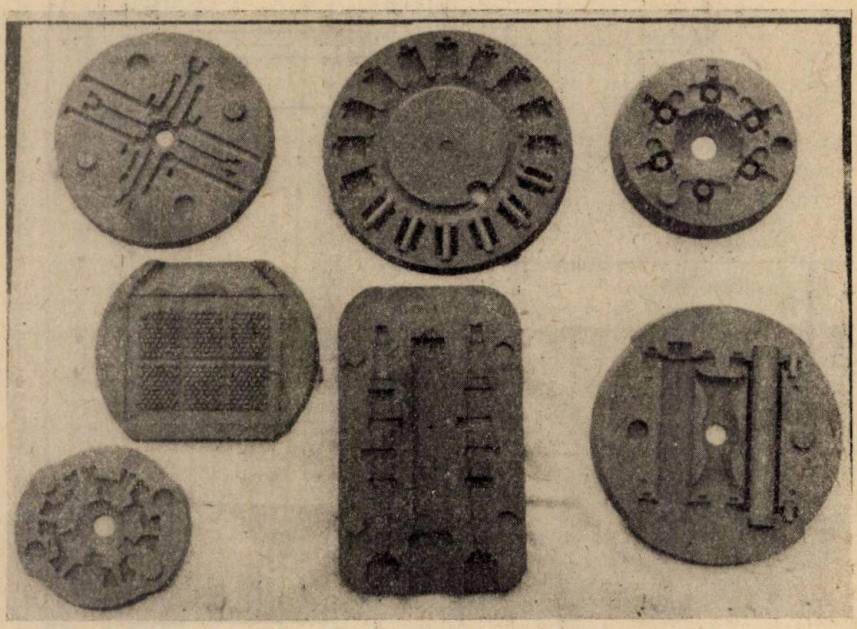


Fig. 15. — Forme-coji întărite cu CO_2.

poate fi dată folosirea amestecurilor cu sticlă solubilă pentru forma exterioară la executarea inelelor de rulare, pentru liniile de ciment, coroane dințate, role de ciment etc.; pentru forme interioare se folosesc la piese ca: traverse pentru vagoane basculante de minereu, roți, matrițe, elice etc. În unele uzine aproape 80 % din miezurile necesare pieselor turnate din oțel se execută prin întărire cu CO_2 [13].

S-a studiat un nou sistem de obținere a cojilor prin suflarea amestecului cu aer comprimat; cojile se întăresc cu CO_2 înainte de a fi ridicate de pe placa de model. În figura 14 este arătată mașina experimentală pentru aplicarea acestei metode, care prezintă o serie de avantaje: înlocuirea lianților scumpi și greu de procurat, eliminarea operației de uscarea cojilor etc. în comparație cu procedeul Dietert [17]. În prezent se fac încercări de insuflare a CO_2 cu aburi încălziți în cutiile de miez în vederea micșorării consumului de CO_2.

La unele uzine s-a trecut de la turnarea în forme cu modele fuzibile la turnarea în forme-coji întărite cu CO_2, procedeul ultim fiind mai economic. În figura 15 sînt arătate forme-coji, executate manual și întărite cu CO_2[12].

2. *Utilizarea maselotelor cu înveliș exotermic.* Pe baza cercetărilor uzinale s-au stabilit condițiile tehnologice de folosire a amestecurilor exotermice la maselotele pieselor turnate din oțel (compoziția amestecurilor exoterme și dimensiunea maselotelor exoterme).

Tabela 2

Materialul	Cantitate % fără liant și apă	Granulația mm
Praf de aluminiu	10	0,3—3
Praf de ferosiliciu (75% Si)	13	0,5—3
Arsură	62	0,5—5
Șamotă	8	3
Argilă refractară	7	1
Leșie sulfitică (cu densitatea 1,25 —1,27 gr/cm^3)	3,5	—
Apă	1%	—

Pentru învelișuri exoterme se recomandă folosirea compoziției date în tabela 2 [18].

Pentru piesele mici turnate la crud, și piesele mari turnate de jos, se recomandă să se adauge în compoziția amestecului exoterm, azotat de sodiu sau de potasiu în proporție de 2%, pentru a asigura aprinderea la timp și arderea normală a învelișului, chiar după menținerea lui mai îndelungată în formele umede.

Compoziția arătată a dat rezultate tehnice corespunzătoare și prezintă un preț de cost mai scăzut față de alte amestecuri recomandate în literatură, datorită conținutului mic de aluminiu.

Practic, condițiile termice din timpul turnării și solidificării oțelului în forme, de dimensiuni și de complexitate diferite, variază foarte mult, astfel că nu se poate folosi numai un singur amestec exotermic pentru toate felurile de piese turnate. În aceste cazuri trebuie să se folosească amestecuri cu caracteristici de ardere diferite (viteză de aprindere și de ardere). Pentru maselote mici sînt necesare viteze de aprindere mai mari, iar pentru maselote mari-amestecuri cu o durată de ardere mai mare.

Caracteristicile de ardere ale amestecurilor exoterme, pot fi influențate prin variația cifrei de oxigen a termitului (raportul dintre conținutul de aluminiu și arsură), de compoziția chimică a amestecului izoterm, compoziția granulometrică a componenților și de temperatura de turnare a oțelului.

În figura 16, este arătată influența balanței de oxigen asupra vitezei de aprindere și de ardere (pentru amestecul exoterm recomandat mai sus ; diametrul bucșei de 80 mm, grosimea peretelui bucșei de 20 mm ; temperatura de turnare a oțelurilor 1 450°C) după datele uzinei „9 Mai". Se vede că amestecurile sînt eficace pentru cifre cuprinse între 0,160 și 0,385. Cele cu cifre mai mici de 0,16 nu acționează, bucșa nu se aprinde ci numai fumegă, distrugîndu-se. Amestecurile cu cifre de oxigen mai mari de 0,385 acționează prea violent, oțelul fiind împroșcat din maselotă, iar durata arderii este prea mică.

În figura 17, este arătată de asemenea influența granulației aluminiului, ferosiliciului, și arsurii asupra vitezei de aprindere și de ardere (în cazul amestecului exoterm recomandat, a cifrei de oxigen de 0,263, și temperatura de turnare 1 450°).

În practică ținînd seamă de mărimea maselotei și de temperatura de turnare a oțelului, se poate alege viteza de aprindere și de ardere optimă, reglînd în primul rînd cifra de oxigen (fig. 16) și numai în anumite cazuri și ceilalți factori (granulația materialelor, compoziție etc.).

Praful de aluminiu se obține destul de greu (prin pulverizarea aluminiului topit cu aer comprimat, fie prin măcinarea strunjiturii de aluminiu împreună cu ferosiliciu).

Din acest motiv în ultimul timp începe să se folosească în locul prafului de aluminiu fero-aluminiu (60—65 % aluminiu), care se macină ușor într-o moară chiliană ca și restul de materiale din amestecul exotermic.

Încercările făcute cu un amestec exotermic cu compoziția FeAl (65 %)—21 %, arsură —50 %, azotat de sodiu — 5 %, nisip cuarțos — 19 %, argilă 3 %, dextrină 2 %, au dat rezultate egale cu ale amestecurilor exoterme pe bază de praf de aluminiu.

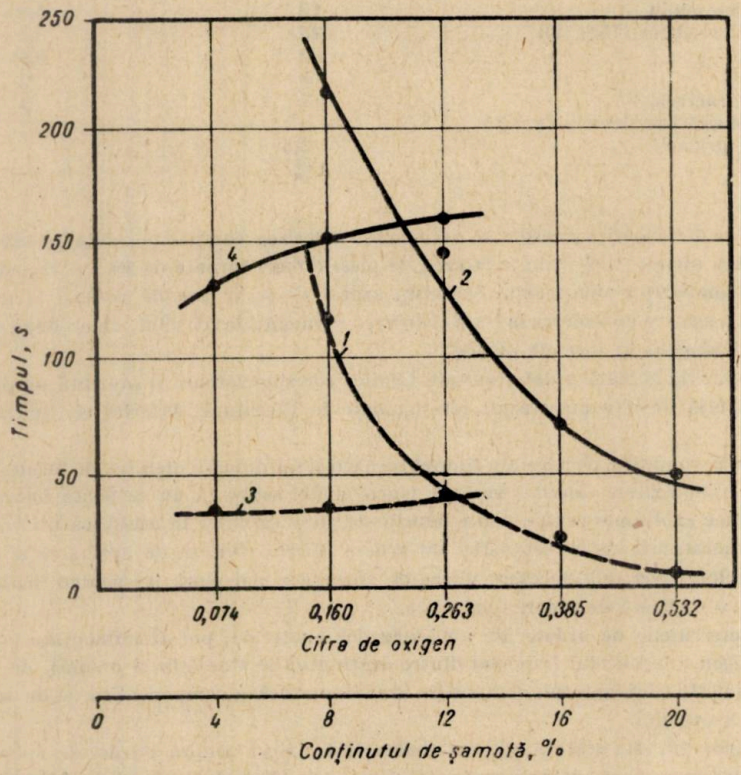


Fig. 16. — Influența cifrei de oxigen (*1* și *2*) și a conținutului de șamotă (*3* și *4*) asupra vitezei de aprindere și a duratei de ardere a învelișului exoterm.
1 și *3* începutul reacției; *2* și *4* sfîrșitul reacției.

Pentru determinarea dimensiunilor maselotelor exoterme s-a elaborat o nomogramă (fig. 18) pentru cazul maselotelor de formă cilindrice și deschise (bucșe). Practic s-a constatat că forma deschisă a maselotelor (forma de pahar) nu prezintă prea multe avantaje față de cele cilindrice deschise. Nomograma arătată acoperă dimensiunile curente de piese sau noduri termice întîlnite în turnătorie [18].

Alte realizări în domeniul tehnologiei pot fi amintite: folosirea largă a turnării în forme obținute cu modele fuzibile, pornindu-se pe drumul folosirii sticlei solubile ca liant în

locul ortosilicatului de etil. Acest procedeu se foloseşte pe scară largă la unele uzine ale noastre care dispun de cuptoare cu inducţie pentru elaborarea de oţeluri, automate de injecţie a materialului fuzibil în forme-prese etc.

Unele turnătorii aplică pe scară industrială turnarea în forme coji cu liant de răşină sintetică. Dificultatea esenţială întîlnită în răspîndirea acestei metode constă în faptul că

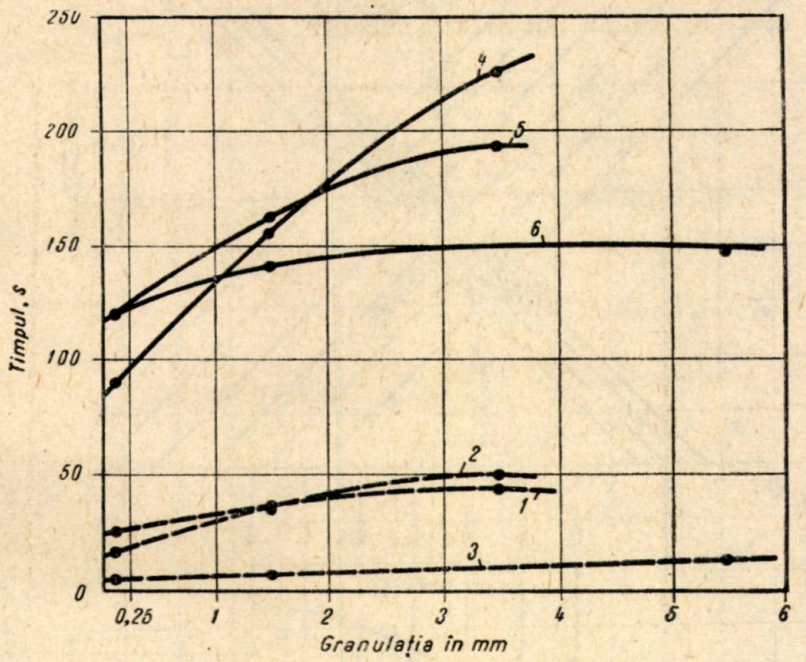


Fig. 17. — Influenţa granulaţiei aluminiului (*1* şi *4*), ferosiliciului (*2* şi *5*) şi a arsurei (*3* şi *6*) asupra vitezei de aprindere şi de ardere.
1, *2* şi *3* — începutul reacţiei; *4*, *5* şi *6* — sfîrşitul reacţiei.

răşinile sintetice nu au calitatea corespunzătoare şi au un preţ de cost ridicat. În momentul de faţă în ţară lucrează un carussel pentru formarea de coji cu 12 poziţii, avînd o productivitate de 400 coji pe oră.

Pentru mărirea productivităţii la formare în unele turnătorii au început să se folosească aruncătoarele de nisip pentru executarea formelor.

Uscarea cu raze infraroşii a miezurilor şi amestecurilor de formare a început de asemenea să preocupe pe turnătorii din ţara noastră. În acest sens, la unele uzine uscarea se face pe bandă folosind lămpi cu raze infraroşii sau lămpi cu gaz metan.

În domeniul tehnologiei s-au făcut studii relativ la curăţirea cu ultrasunete a pieselor turnate prin precizie; se studiază sistematic calitatea bentonitelor indigene în vederea folosirii lor pe scară mai mare; se fac studii cu privire la fabricarea modelelor din mase plastice etc.

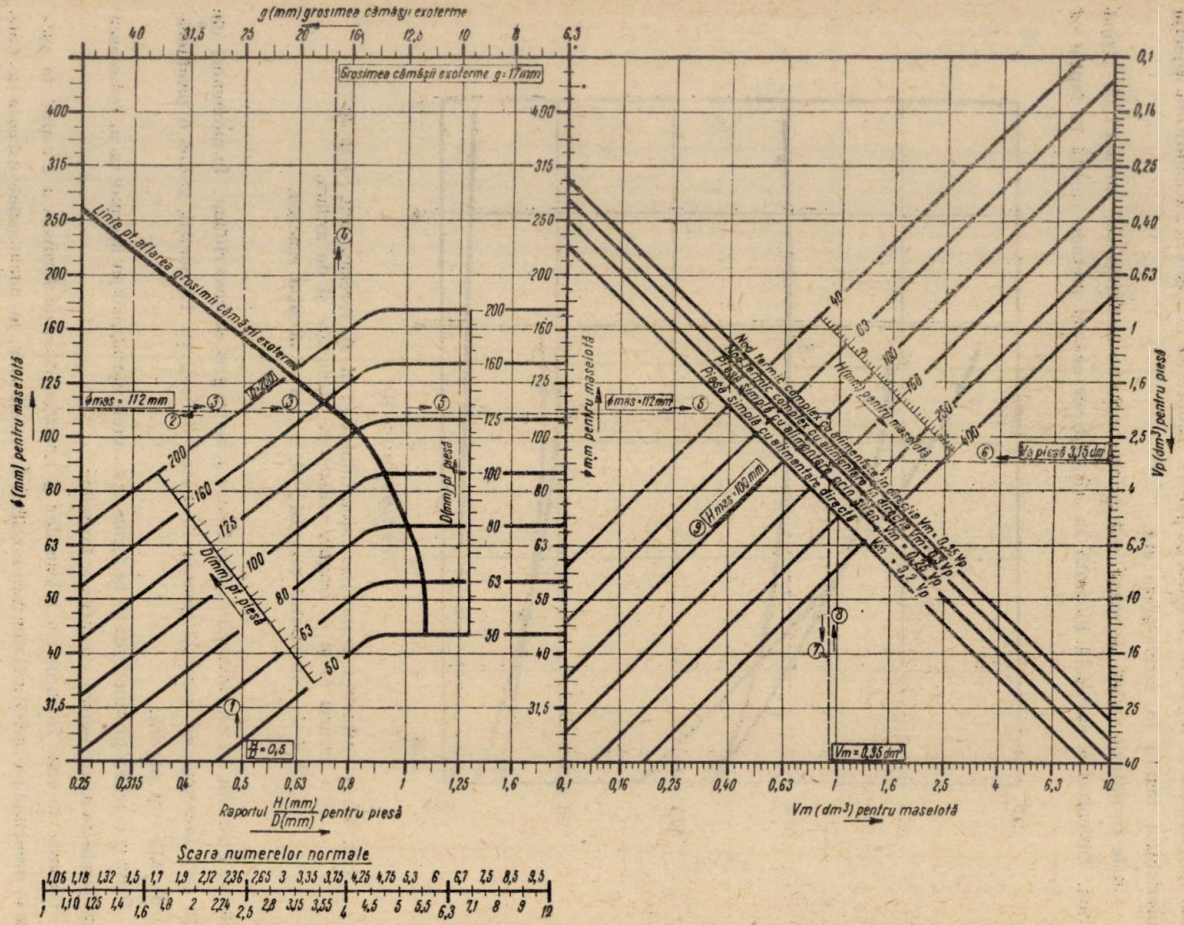


Fig. 18. — Nomograma pentru determinarea dimensiunilor principale ale maselotelor exoterme (*Vm* — volumul maselotei, *Vp* — volumul piesei).

BIBLIOGRAFIE

1. CL. ŞTEFĂNESCU, Metalurgia şi construcţia de maşini, *6*, 487—492 (1958).
2. CL. ŞTEFĂNESCU, TR. STEFLEA, ST. TEODORESCU, Lucrările şedinţei de referate, I.T.C.M.E., Bucureşti, 3—20 (1960); Metalurgia şi construcţia de maşini, *8*, 671—681 (1959).
3. L. SOFRONI, C. COSNEANU, E. NICOLOIU, Studii şi cercetări de metalurgie, *4*, 525—535 (1959).
4. L. SOFRONI, C. COSNEANU, Propunere de invenţie Nr. 42 956/1959.
5. CL. ŞTEFĂNESCU, Metalurgia şi construcţia de maşini, *1*, 8—14 (1959).
6. TR. DUMITRESCU, P. POPESCU, Comunicările Academiei R.P.R., **VI**, *12* (1956); Metalurgia şi construcţia de maşini, *1*, 18—28 (1959).
7. L. SOFRONI, Fr. CRIŞAN, C. COSNEANU, Studii şi cercetări de metalurgie, *2*, 139—179 (1959).
8. S. SCADOWSKI, M. AVRAM, Metalurgia şi construcţia de maşini, *1*, 12—16 (1958).
9. I. CAZACU, T. VADANICI, A. FECHETE, Metalurgia şi construcţia de maşini, *9*, 763—767 (1959).
10. CL. ŞTEFĂNESCU, *Noutăţi în turnătorie*. Ed. C.C.S., 1957.
11. CL. ŞTEFĂNESCU, I. GENŢIU, *Aspecte noi ale formării cu amestec pe bază de sticlă solubilă, întărit cu bioxid de carbon*. I.D.T., 1957; Metalurgia şi construcţia de maşini, *6*, 11—24 (1957).
12. AL. TEODORESCU, *Turnarea în forme întărite cu CO_2*. Din experienţa uzinei „I. C. Frimu-Sinaia", I.D.T., 1959.
13. M. POPOVICI, *Contribuţii la extinderea turnării pieselor de oţel în forme întărite cu bioxid de carbon*. Din experienţa uzinei „Mao Tze Dun", 1959.
14. C. VINCENZ, Comunicare făcută la Consfătuirea din octombrie 1959, Oraşul Stalin.
15. И. П. ВАСИН, В. ЧЕРНОГОРОВ, Литейное производство, *4*, 25—30, 1960.
16. I. TRIPSA, L. SOFRONI, M. POPOVICI, Buletinul Institutului politehnic, Bucureşti, *4* (1960).
17. CL. ŞTEFĂNESCU, I. GENŢIU, Metalurgia şi construcţia de maşini, *8*, 1—8 (1957).
18. V. MARINESCU, Lucrările şedinţei de referate I.T.C.M.E., Bucureşti, 20—36 (1960).
19. L. SOFRONI, E. COHN, C. COSNEANU, Metalurgia şi construcţia de maşini, *5*, 367—372. (1959).

DEFECTE ALE METALELOR DATORITE HIDROGENULUI

DE

ŞTEFAN ZĂMÎRCĂ

Prezenţa hidrogenului în aliajele metalice este cauza unei serii de defecte ale acestora care apar atît după elaborare, la turnare, cît şi în cursul prelucrărilor ulterioare.

Hidrogenul are o mare capacitate de difuzie în oţelul lichid şi în stare solidă.

La elaborarea oţelurilor, hidrogenul provenit din disocierea vaporilor de apă în contact cu fierul topit împreună cu azotul din atmosfera cuptorului, difuzează în oţelul lichid, cea mai mare parte pătrunzînd în bulele de CO în care presiunea este mai mică, formînd molecule de H_2 şi N_2, fiind astfel eliminate din baia metalică.

Solubilitatea hidrogenului creşte cu conţinutul de dezoxidanţi (Si, Al etc.) şi de Ni şi depinde de intensitatea fierberii. Dacă fierberea este slabă şi de scurtă durată sau se menţine oţelul dezoxidat prea mult timp în cuptor, cantitatea de gaze rămasă în oţel la evacuarea din cuptor este mare [1].

Astfel dacă conţinutul de H_2 depăşeşte 9,5 $Ncm^3/100$ g, iar condiţiile de turnare sînt necorespunzătoare (viteză, temperatură), la unele mărci de oţeluri se poate produce o serioasă porozitate a lingourilor, care poate influenţa puternic asupra calităţii acestora la o ulterioară deformare plastică.

De asemenea, conţinutul ridicat de H_2 favorizează alături de gradul de impurificare în incluziuni nemetalice oxidice apariţia fulgilor după prelucrarea lingoului la cald, dacă la răcire se depăşeşte o anumită viteză [2].

Cercetări recente [3] au arătat că în partea superioară a zonei axiale a lingourilor se produce o segregaţie a hidrogenului de 3 ori mai mare decît în metalul lichid, difuzia H_2 molecular la temperatura ambiantă fiind foarte lentă (după 3 ani de la elaborare s-a determinat o reducere a conţinutului de H_2 în oţel de la 5,4 ppm. la 4,2 ppm.).

Un deosebit interes practic prezintă şi difuzia hidrogenului în oţeluri în timpul decapării în soluţii obişnuite de acizi. La decapare, alături de dizolvarea oxizilor se produce şi dizolvarea fierului metalic care este însoţită de degajare de hidrogen. Se cunoaşte din practica atelierelor galvanice [4] că hidrogenul în stare atomică format în procesul de decapare a tablelor sau pieselor de oţel în soluţii de acizi, are o mare capacitate de difuzie în materialul metalic provocînd o serie de fenomene dăunătoare cum sînt apariţia fragilităţii pieselor respective

și formarea unor băşici pe suprafaţa lor, băşici care uneori pot ajunge să aibă un diametru de 2—3 cm.

Viteza difuziunii hidrogenului în metal depinde de o serie de factori ca: natura şi concentraţia acidului, adaosurile de inhibitori, temperatura soluţiei, conţinutul de carbon al oţelului, starea de ecruisare a acestuia etc. S. A. Balezin şi D. I. Solovei [5], au stabilit că o dată cu creşterea concentraţiei acidului sulfuric, viteza de difuzie a hidrogenului creşte liniar pentru oţelurile de toate calităţile. Între viteza de dizolvare a oţelurilor în acizi şi viteza de difuzie a hidrogenului prin aceste oţeluri există o relaţie directă: ambele procese se accelerează o dată cu creşterea concentraţiei acidului şi a conţinutului de carbon pînă la 0,9 %.

Lucrările efectuate de I. V. Baimakov şi M. I. Zamatorin [6] indică că la decaparea unor probe din oţel CT2 în soluţie de H_2SO_4 30 % încălzită la 65°C, cantitatea de hidrogen difuzat este maximă, 4 % (atomi) fiind hidrogen absorbit, 1 % (atomi) soluţie solidă, 1 % (atomi) hidrogen molecular, care se află în spaţiile microcapilare dintre feţele cristalelor. Atomii de hidrogen absorbit nu numai la suprafaţa oţelului ci şi de-a lungul suprafeţelor de separaţie a cristalelor se acumulează în spaţiile microcapilare dintre feţele cristalelor formînd molecule. În jurul unor astfel de incluziuni de hidrogen se creează tensiuni foarte puternice deoarece, aşa cum s-a stabilit de alţi autori, presiunea H_2 molecular depăşeşte 10 000 atmosfere. Efectul acestor tensiuni puternice, asemănător cu acela al unor pene între agregatele cristaline, este scoborîrea limitei elastice superioare a oţelului, provocînd de obicei fragilizarea acestuia. În cazul cînd presiunile H_2 molecular sînt foarte mari, depăşind limita de rezistenţă a oţelului, se pot produce fisuri şi băşicări ale materialului metalic (băşicarea este mai des întîlnită la decaparea oţelului moale sau a fierului Armco).

După alţi autori [7], [8] băşicarea la decapare se datoreşte incluziunilor nemetalice de silicaţi, oxizi, sulfuri din materialul metalic care se pare sînt catalizatori ai procesului de formare a H_2 molecular. De aceea autorii respectivi insistă asupra purităţii oţelului cu conţinut redus de carbon destinat decapării.

Studiul difuziei hidrogenului în oţeluri la decapare cît şi al defectelor legate de această difuzie (fragilitate, băşicări) a cunoscut o dezvoltare importantă, mai ales în ultima vreme.

Pe baza a numeroase cercetări s-a avansat că difuzia hidrogenului este mai puternică la oţelurile călite sau deformate plastic la rece [9] [10], studiindu-se îndeosebi fragilitatea de hidrogen la arcurile de oţel, lame sau alte piese similare.

Unii autori Polukarov [11], Korber, Ploum [12] şi alţii, consideră în general că o difuzie puternică a hidrogenului în oţel nu este posibilă decît atunci cînd în mediile agresive (de decapare) sînt prezenţi stimulatori ai acestui proces. Ei au constatat că în acizi complet purificaţi difuzia hidrogenului nu are loc. În practica industrială nu se lucrează însă cu acizi complet purificaţi şi de cele mai multe ori atît acizii cît şi piesele care se decapează conţin diferite impurităţi care constituie agenţi de stimulare a difuziei hidrogenului.

Principalele substanţe existente în soluţiile de acizi care stimulează procesul de difuzie a hidrogenului sînt: SeO_2, TeO_2, SO_2, As^{3+}, As^{5+} Na_2S, H_2S, CS_2, Na_2SO_3, $CS(NH_2)_2$, Sn, Pb, Cd (sulfaţi), piridină, α-picolină, cărbune medicinal, P.

Dintre impurităţile conţinute în fonte şi oţeluri As, Sb, S, P sînt puternici stimulatori ai procesului de difuzie a hidrogenului.

Aceste impurităţi formează hidruri care favorizează difuzia hidrogenului în fier [13], [14], [15]. S şi P sînt prezente în majoritatea aliajelor feroase tehnice, aşa că la o decapare normală în condiţii industriale difuzia hidrogenului în fier nu poate fi evitată.

S-a stabilit, de asemenea, că viteza de difuzie a hidrogenului prin oţel este mai mare la decapare în soluţii de H_2SO_4 decît în acid clorhidric datorită comportării diferite a ionilor SO_4^{2-} şi Cl^- la suprafaţa metalului supus corodării.

Pentru remedierea acestor defecte unul din mijloacele folosite curent în străinătate îl constituie adaosul de inhibitori în băile de decapare [9], [16]. Inhibitorii sînt substanțe care încetinesc în măsură mai mare sau mai mică procesul de dizolvare a materialului metalic, influențînd foarte puțin asupra vitezii de solubilizare a țundărului sau ruginii. Prin aceasta ei micșorează cantitatea de hidrogen care se degajă și deci înlătură în mare parte posibilitatea apariției fragilității, bășicării etc.

Ca inhibitori se folosesc atît substanțe organice cît și anorganice care fac parte din toate cele trei tipuri electrochimice : cationo-active, molecular-active și aniono-active. Eficacitatea lor depinde de natura lor chimică, de concentrația lor, de regimul de decapare (concentrația acidului, temperatura, durata de menținere).

Conținutul necesar de inhibitori în soluția de decapare variază de obicei între 0,1 și 2%. În U.R.S.S. de exemplu au fost elaborați și introduși în industrie noi tipuri de inhibitori sintetici sub denumirea „Unicol". Inhibitorii cu mărcile MN, MN-2, MN-3, se folosesc în băile de H_2SO_4 și HCl iar cei cu mărcile PB, PB-3, PB-4 numai în soluții de HCl.

Un caz interesant de defecte datorite hidrogenului a constituit recent obiectul unui studiu la C.C.M. (Centrul de cercetări metalurgice). Astfel la o întreprindere din țară, folosindu-se un procedeu nou de obținerea cuzineților auto, prin placarea la rece a unor benzi de oțel cu aliaj antifricțiune, s-au constatat în repetate cazuri rebuturi importante datorită formării unor bășici de diverse mărimi pe suprafața cu aliajul antifricțiune (fig. 1).

Apariția bășicilor are loc imediat după operația de placare cît și după un timp mai îndelungat la depozitarea pieselor finite.

Cercetările efectuate la C.C.M. și întreprindere au dus la concluzia că defectele semnalate se datoresc hidrogenului difuzat în materialul metalic al benzilor în timpul unui proces de decapare. Într-adevăr în fluxul tehnologic de obținerea cuzineților, decaparea benzilor este o operație absolut necesară în vederea ulterioarei placări (suprafața metalică trebuie să fie lipsită complet de urme de rugină, țundăr sau alte impurități).

Decaparea benzilor se face, după o prealabilă degresare în benzină, într-o soluție de H_2SO_4 10—12%, la 50—60°C, fără adaosuri de inhibitori sau limitatori de decapare. Încercările efectuate în întreprindere și în laboratorul de coroziunea metalelor la C.C.M., pe diverse calități de oțeluri moi folosite curent pentru placare, au permis obținerea unor rezultate interesante.

La decaparea a numeroase plăci din benzi de oțel moale de calități diferite, efectuată la întreprindere în condițiile arătate mai sus, s-a constatat după scoaterea din baia de decapare că pe suprafața unor plăci au apărut numeroase bășicuțe, în majoritatea cazurilor distribuite relativ uniform și în lanț pe suprafața materialului metalic (fig. 2).

După placare, comparîndu-se aspectul unei plăci cu aliaj antifricțiune cu acela al unei plăci decapate ce prezenta bășicare, s-a observat o mare asemănare în distribuția bășicilor, care însă erau mai numeroase și mai mari la materialele placate. De asemenea, s-a constatat că apariția bășicilor la placare are loc chiar și în cazul unor plăci sau benzi care după decapare nu prezentau o bășicare vizibilă.

Cercetările microscopice efectuate pe diverse eșantioane extrase din plăci nedecapate, decapate, bășicate și nebășicate, precum și din cele placate și bășicate a pus în evidență următoarele:

1. În materialul metalic al unor plăci nedecapate, care ulterior după decapare și mai ales după placare prezentau o bășicare pronunțată s-a constatat prezența a numeroase incluziuni nemetalice de silicați plastici endogeni distribuite relativ uniform sub formă de lanțuri care uneori pot măsura 2—3 mm (fig. 3), depășind cu mult limitele punctajului maxim conform STAS 5998-58.

2. În materialul metalic al plăcilor decapate și al celor decapate și placate care prezentau o bășicare a suprafeții s-a constatat prezența unor fisuri și chiar de goluri care în majoritatea lor

erau situate în imediata vecinătate a incluziunilor nemetalice sau se prezentau ca o continuare a lor. Acestor defecte le corespundeau pe suprafaţa plăcilor decapate sau placate proeminenţele respectiv băşicile arătate în figurile 1 şi 2.

3. Apariţia băşicilor la decapare sau la placare s-a produs şi la unele benzi de oţel moale lipsit complet de incluziuni, care prezenta o uşoară decarburare superficială (fig. 5).

Aceste observaţii permit să se tragă concluzia că formarea băşicilor la decapare sau placare datorită hidrogenului, poate să se producă atît la oţeluri moi cu conţinut ridicat de incluziuni, cît şi la cele fără, ceea ce este interesant, ţinînd seama de cele arătate anterior de către alţi autori.

Băşicarea cea mai puternică după decapare sau placare s-a produs însă la oţelul cu conţinut ridicat de incluziuni nemetalice, ceea ce indică o influenţă foarte puternică a acestor incluziuni asupra procesului de formare a H_2 molecular în materialul metalic.

S-au făcut încercări de laborator privind decaparea benzilor de oţel moale pentru a se observa influenţa şi a altor factori (natura, puritatea şi concentraţia acidului, temperatura de decapare, adaosuri de inhibitori).

Folosindu-se soluţii 15% HCl şi H_2SO_4 chimic puri la temperaturi de 25 şi 65°C după menţineri de 2—3 ore nu s-a constatat o băşicare a probelor, chiar şi a celor care conţineau incluziuni nemetalice.

Prin introducerea de inhibitori (tiouree, urotropină, clei, gelatină sau borhot) procesul de dizolvare a metalelor a fost foarte mult frînat şi prin aceasta cantitatea de hidrogen degajat şi deci şi de hidrogen difuzat în plăci a fost mult diminuată. Ca o consecinţă, nu numai la încercările de laborator ci şi la cele în condiţiile practice ale întreprinderii respective, nu s-a mai observat o băşicare a probelor atît la decapare cît şi după placare, rebuturile datorită acestor defecte fiind remediate în proporţie de 95% pentru toate calităţile de oţel moale (cu sau fără incluziuni).

Încercările de laborator cît şi cele de la întreprindere confirmă deci în mare parte rezultatele cercetărilor celorlalţi autori descrise anterior.

Pe lîngă factorii complecşi arătaţi mai înainte, care acţionează asupra procesului de difuzie a hidrogenului şi de formare H_2 molecular în materialele metalice la decapare, se pare că formarea băşicilor la placare este accentuată şi de tensiunile puternice create în timpul placării. Presiunea hidrogenului molecular, oclus în fisurile, golurile sau microporii reţelei cristaline, creşte foarte mult în timpul placării, ceea ce duce la mărirea fisurilor şi la posibilitatea strecurării H_2 molecular sub stratul de aliaj antifricţiune. Deoarece aliajul are o rezistenţă mult mai mică decît a oţelului moale (mult mai plastic) se formează băşici mari de genul celor arătate în figura 1.

Concluziile care se desprind din aceste încercări sînt următoarele:

1. Pentru fabricarea cuzineţilor auto să fie folosite oţeluri de calitate lipsite de incluziuni.

2. Materialul metalic al benzilor să nu fie puternic ecruisat pentru a nu se favoriza o difuzie accentuată a hidrogenului la decapare.

3. H_2SO_4 folosit la decapare să conţină cît mai puţini agenţi de stimulare a procesului de difuzie a hidrogenului.

4. Să fie folosiţi inhibitori sau limitatori de decapare adecuaţi care pe lîngă eliminarea defectelor semnalate să permită şi o importantă economie de metal şi de acid.

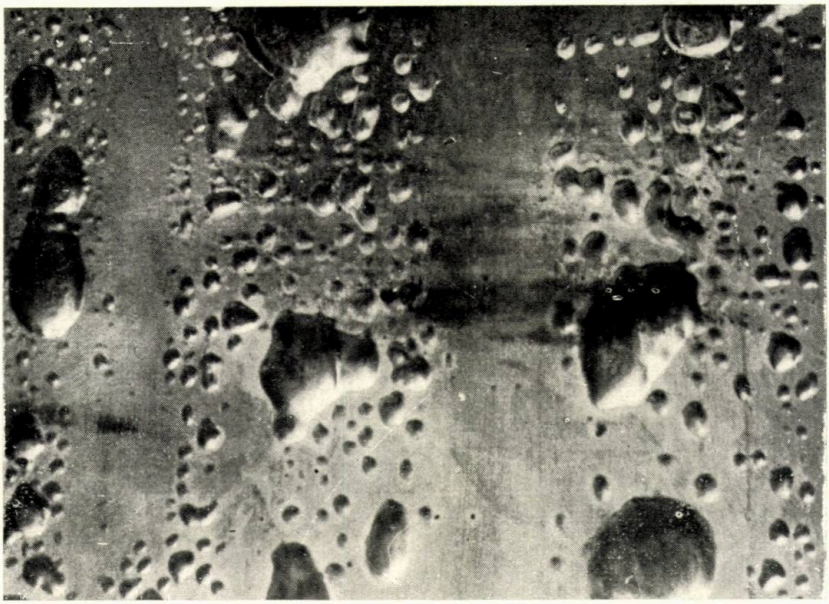


Fig. 1.—Aspectul defectelor (băşici) pe suprafaţa placată; × 1 : 1.

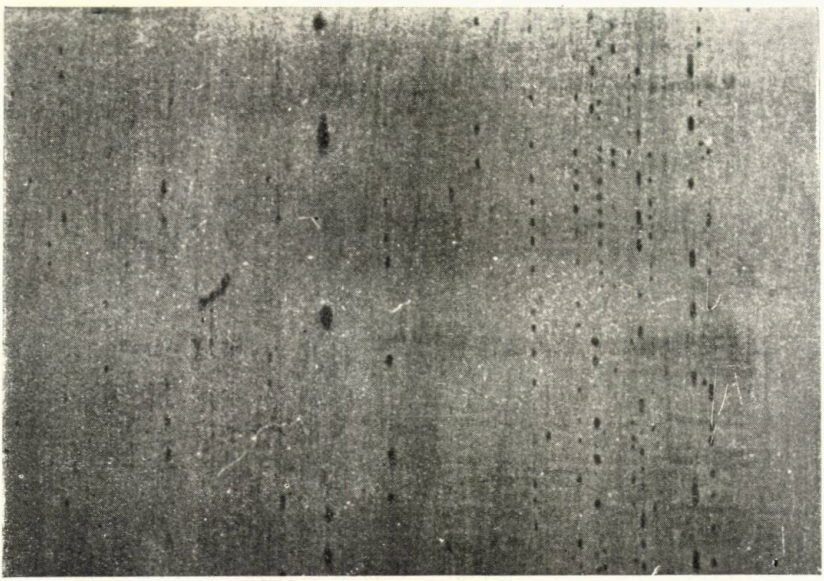
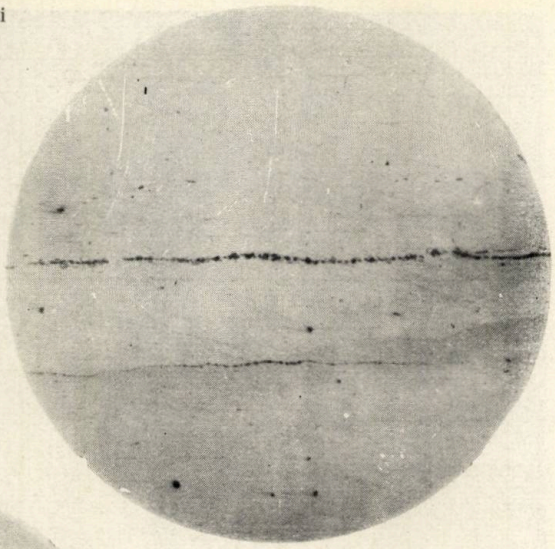


Fig. 2.— Aspectul suprafeţei unor plăci decapate; × 1 : 1.

Fig. 3. — Incluziuni nemetalice de silicați plastici endogeni; × 100.



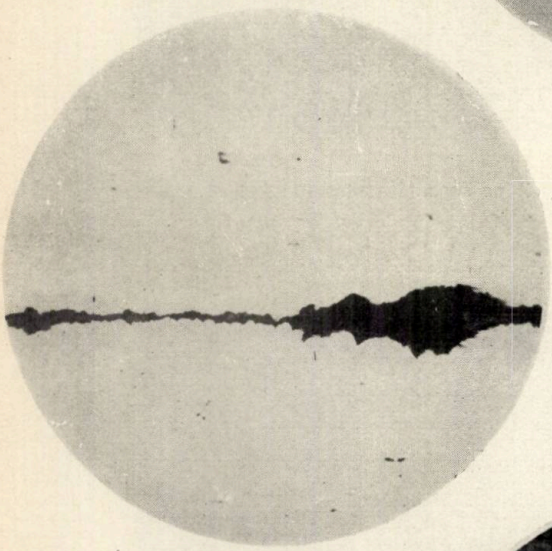


Fig. 4.—Fisurare și bășicare în vecinătatea incluziunilor; × 100.

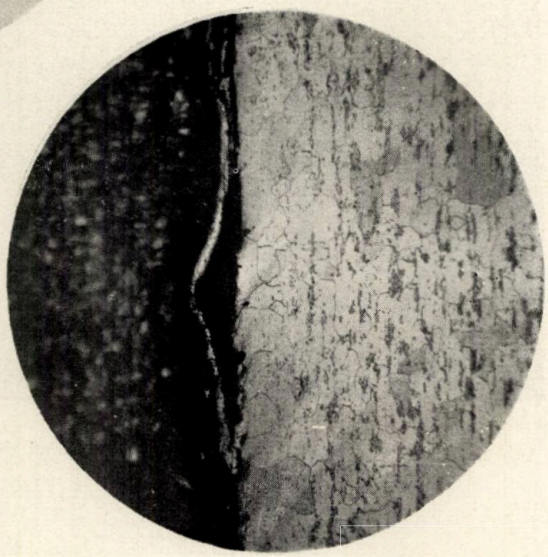


Fig. 5. — Bășicarea superficială a unui oțel lipsit de incluziuni; × 100.

BIBLIOGRAFIE

1. ALEXANDRU RĂU , *Elaborarea oţelului.* Ed. tehnică, Bucureşti, 1959.
2. ED. HOUDREMONT, *Sondestahl Kunde.* Springer, Berlin, 1935.
3. J. CALAMETTES, J. BERTIN, P. BASTIEN, Les séances des journées métallurgiques d'automne, Paris, oct. (1959).
4. V. I. LAINER, N. T. KUDRIAVTEV, *Bazele galvanostegiei.* Ed. tehnică, Bucureşti, 1956.
5. С. А. Балезин Д. И. Соловеи, ДАН, Химия, 75, 6 (1950)
6. И. В. Баймаков, М. Ж. Заматорин, *Труды совещания по электрохимии.* Изд. АН. СССР 1953.
7. W. MACHU, *Metallische Überzüge*, Berlin, 1955.
8. EDWARDS, *The structure of mild steels.* Garnet Miller, Londra, 1952.
9. O. KRAHIRUS, Galvanotehnik, **48**, *8* (1957).
10. М. А. Фигелман, А. В. Шрейдер, Журнал прикладной химии. 8, 1958
11. М. Н. Полукаров, Журнал прикладной химии *6* (1948).
12. F. KORBER, H. PLOUM, Mitt. K. W. Inst. Eisenforschung, **14**, *16* (1932).
13. — Stahl u. Eisen, *54*, 1 177 (1934).
14. W. BAVKLOK, Arch. Eisenhüttemwes., *9*, 459 (1935/1936).
15. H. BABLIK, Korros. u. Metallschutz, *11*, 169 (1935).
16. H. E. PATTERSON, Corrosion, **13**, *1* (1957).

Ю. М. ШАШКОВ, *Металлургия полупроводников* (Metalurgia semiconductorilor). Металлургиздат — Москва 1960; 212 pag., 293 referinţe bibliografice.

Materialele semiconductoare au căpătat o importanţă deosebită pentru ştiinţa şi tehnica modernă. Deoarece pentru obţinerea, purificarea şi cercetarea acestor materiale semiconductoare se folosesc pe scară largă metode metalurgice, s-a dezvoltat de curînd o nouă ramură a metalurgiei fizice — metalurgia semiconductorilor — . În această direcţie Institutul metalurgic „A. A. Baikov" al Academiei de ştiinţe U.R.S.S. a adus o serie de contribuţii remarcabile.

În lucrarea recenzată, autorul, Iurii Mihailovici Şaskov, cercetător la acest institut, posedînd o vastă sursă de documentare ca redactor al secţiunii de Metalurgia semiconductorilor din *Referativnîi jurnal* (Metalurgie), şi-a propus a trata problemele fundamentale ale metalurgiei semiconductorilor elementari tipici: germaniul şi siliciul.

În prefaţa cărţii sînt delimitate principalele caracteristici distinctive ale metalurgiei semiconductorilor:

— lucrul cu materiale de mare puritate,

— obţinerea de monocristale cît mai lipsite de defecte structurale,

— determinarea calităţii materialelor după caracteristicile lor electrice şi nu după proprietăţile mecanice, ca în metalurgia obişnuită.

Tratarea este extinsă pe 212 pagini şi împărţită în nouă capitole.

În primul capitol se redau valorile numerice şi formulele de calcul ale principalelor caracteristici fizico-mecanice şi proprietăţilor electrice şi optice ale germaniului şi siliciului de mare puritate.

Capitolul al II-lea tratează despre metodele chimice de purificare înaintată a germaniului şi siliciului, insistîndu-se asupra variantelor moderne.

Deosebit de judicios tratat este capitolul al III-lea consacrat: *Metodelor metalurgice de purificarea germaniului şi siliciului.* Se analizează atît principiile fundamentale cît şi tehnologia şi aparatura adecvată pentru topire zonară, tragere din topitură şi cristalizare directă, precum şi extracţia impurităţilor prin vaporizare în vid.

Capitolul IV se preocupă cu problemele *Creşterii monocristalelor de germaniu şi siliciu* prin tragere direct din topitură, prin topire zonară orizontală şi prin topire zonară verticală fără creuzet. De asemenea, sînt analizate posibilităţile de obţinere a monocristalelor cu orientare preferată şi macro- şi microdefectele care pot apare în monocristale.

Tratamentele termice care se aplică germaniului şi siliciului sînt descrise în capitolul V. Regimul de tratament termic depinde de gradul de puritate şi de tipul de semiconductibilitate urmărit. Astfel o răcire bruscă poate duce la schimbarea germaniului de tip *n* în germaniu de

tip *p*. În general, se aplică recoaceri de omogenizare și stabilizarea proprietăților electrice, de lungă durată.

Capitolul VI tratează despe *Difuziunea impurităților în germaniu și siliciu.* Se descriu metodele de determinarea coeficienților de difuziune a diferitelor impurități prin metodele izotopilor radioactivi sau prin măsurarea variațiilor caracteristicilor electrice.

Problemele specifice de *alierea germaniului și siliciului* cu alte elemente sînt tratate în capitolul VII. Este vorba despre impurificarea controlată care se obține prin introducerea unei cantități strict determinate de impurități din anumite elemente direct în topitura de germaniu sau siliciu. Nu sînt neglijate nici metodele alierii din fază gazoasă prin încălzirea monocristalelor în vaporii elementului respectiv.

Capitolul VIII se intitulează : *Obținerea unei structuri heterogene din punct de vedere electric în monocristalele de germaniu și siliciu și confecționarea contactelor neredresoare.* Acest capitol fundamentează tehnica fabricării joncțiunilor *p—n* pentru diode și tranzistori și dovedește clar că fără cunoașterea principiilor și metodelor metalurgiei semiconductorilor nu se pot realiza dispozitive electronice cu semiconductori.

Ultimul capitol este consacrat *Atacului germaniului și siliciului*, tratînd despre metodele metalografice de punere în evidență a macro- și microdefectelor, precum și a orientării monocristalelor.

În ansamblu, lucrarea este deosebit de valoroasă pentru toți specialiștii din domeniul semiconductorilor, deși nu tratează decît problemele metalurgice specifice germaniului și siliciului. Se argumentează convingător contribuția fundamentală a metalurgiei fizice atît în studiul cît și în tehnologia de fabricare a materialelor semiconductoare. Cartea poate constitui un îndreptar prețios pentru cercetătorii științifici și inginerii din țara noastră, care trebuie să-și aducă aportul în cercetarea și fabricarea materialelor semiconductoare și aparatelor cu semiconductori în Republica Populară Romînă, pentru introducerea tehnicii înaintate în procesele de producție.

Marius Protopopescu

С. Г. ЕВСИОВИЧ, *Обогащение руд в тяжелых суспензиях* (Prepararea minereurilor în suspensii grele) Госгортехиздат, Москва, 1959, 290 pag.

Metoda de preparare în suspensii grele, datorită avantajelor tehnico-economice pe care le prezintă este aplicată în ultima vreme pe o scară din ce în ce mai mare.

Aplicarea ei a dus la obținerea de rezultate interesante atît în cazul preconcentrării unor minereuri care necesită pentru concentrarea finală o sfărîmare înaintată, cît și în cazul concentrării unor substanțe minerale utile ca minereuri de fier, de mangan, roce cu minerale nemetalifere etc. Față de interesul pe care îl prezintă această metodă, apariția lucrării lui S. G. Evsiovici, *Prepararea minereurilor în suspensii grele*, care cuprinde o prezentare a stadiului actual al dezvoltării metodei cu suspensii grele, este întrutotul binevenită. Lucrarea este împărțită în 8 capitole precedate de o scurtă introducere în cadrul căreia se accentuează asupra importanței metodei de preparare în suspensii grele, făcîndu-se un scurt istoric al dezvoltării ei și dîndu-se un grafic al dinamicii creșterii aplicării acestei metode pe scară mondială.

În capitolul 1 se fac unele considerații asupra esenței și particularităților metodei de preparare în suspensii grele, insistîndu-se asupra caracterului mișcării particulelor minerale într-un mediu dens și făcîndu-se aprecieri de ordin general asupra suspensiilor grele, consumului de material de îngreunare la diferite instalații, precum și asupra aplicabilității metodei funcție de mărimea materialului de separat.

Capitolul 2 se ocupă cu proprietățile suspensiilor care se folosesc la prepararea minereurilor în suspensii grele. După ce se arată că principalele proprietăți ale unei suspensii grele sînt densitatea, viscozitatea și stabilitatea, se analizează factorii care determină aceste proprietăți precum și modul în care ei influențează asupra procesului de separare.

În capitolul 3 se face o scurtă prezentare a legilor mișcării particulelor minerale în suspensii grele, indicîndu-se — pe baza datelor experimentale și a legilor mișcării corpurilor în fluide — formula cu care se determină viteza mișcării unei particule minerale într-o suspensie grea.

În continuare, în capitolul 4, se indică metodica determinării posibilităților de preparare a minereurilor prin metoda cu suspensii grele, arătîndu-se mersul încercărilor de laborator și semiindustriale, utilajele folosite, modul de prezentare și interpretare a rezultatelor și alcătuirea schemelor tehnologice, cu exemplificări.

Capitolul 5 este rezervat unei foarte scurte analize a principalilor indici — legați de caracterul texturii și structurii mineralogice-petrografice a minereurilor — care influențează preparabilitatea acestora prin metoda cu suspensii grele.

Capitolele următoare care au cea mai mare dezvoltare din cadrul lucrării (200 pagini din totalul de 282) tratează principalele aspecte ale practicii metodei de preparare în suspensii grele.

Capitolul 6 este consacrat tehnologiei preparării în suspensii grele, făcîndu-se o trecere în revistă a principalelor operații care intervin în cursul acestui proces și anume : 1) pregătirea suspensiei ; 2) pregătirea minereului ; 3) separarea minereului în suspensia grea ; 4) regenerarea suspensiei ; 5) controlul procesului de separare.

Sînt descrise metodele și aparatele cele mai importante folosite în cadrul acestor operații, dîndu-se o serie de elemente tehnice și date practice foarte utile.

Menționăm datele noi și interesante prezentate în legătură cu obținerea și folosirea ferosiliciului pulverizat ca material de îngreunare, scoțîndu-se în evidență avantajele pe care le prezintă aceasta față de ferosiliciul obținut prin măcinare.

De asemenea, o atenție deosebită este acordată — prin datele tehnice și de exploatare prezentate — aplicării hidrociclonului la separarea minereurilor în suspensii grele.

În capitolul 7 sînt prezentate pe scurt rezultatele unor cercetări de laborator privind determinarea posibilităților de preparare în suspensii grele a unor minereuri de metale colorate și rare, feroase și nemetalifere, rezultate care indică oportunitatea aplicării acestei metode.

Ultimul capitol al lucrării, capitolul 8, este rezervat descrierii unor uzine de preparare în suspensii grele, pentru minereuri de metale colorate și rare, de fier și nemetalifere, din U.R.S.S. și alte țări.

Acest capitol prin numeroasele scheme, datele tehnico-economice și indicii de funcționare și exploatare pe care-i prezintă este deosebit de interesant și util.

În încheierea lucrării se trag unele concluzii asupra metodei de preparare în suspensii grele, avantajelor ei tehnice și economice, precum și asupra perspectivelor pe care aplicarea ei le prezintă pentru industria extractivă a U.R.S.S.

Față de interesul pe care îl prezintă metoda de preparare în suspensii grele, lucrarea lui S. G. Evsiovici, în cadrul căreia sînt atacate la un nivel științific corespunzător, atît aspectele teoretice cît mai ales cele practice legate de aplicarea metodei, va putea fi de un real folos pentru toți aceia care activează în domeniul preparării substanțelor minerale utile.

C. Pandelescu și *B. Georgescu*

GEORGHE H. DEGROAT, *Tooling for metal powder parts* (Utilajul pentru piesele din pulberi metalice). Mc Graw-Hill Book Company, inc., New York, Toronto, London, 1958, 242 pag.

Lucrarea recenzată este un manual tehnic, ce tratează despre procesul tehnologic și proiectarea utilajului necesar obținerii pieselor din pulberi metalice.

Conținutul este împărțit în opt capitole, urmate de un glosar de termeni, cei mai uzuali în metalurgia pulberilor și de un număr apreciabil de referințe bibliografice.

În primele două capitole se tratează generalități în legătură cu proiectarea și calculele tehnico-economice asupra proceselor de obținere a pieselor metalice arătîndu-se avantajele folosirii metodelor metalurgiei pulberilor. Se dă o importanță deosebită geometriei pieselor și caracteristicilor mecanice pentru diferite utilizări industriale.

În capitolele 3 și 4 se tratează în mod succint despre producerea pulberilor prin procedee mecanice (atomizare, pulverizare), chimice (reduceri, metoda carbonyl), electrochimice etc., luîndu-se exemple concrete pentru pulberile de fier, oțel, aluminiu, oțeluri inoxidabile și altele.

Sînt analizate principalele caracteristici fizico-mecanice și metodele de încercare folosite pe scară industrială (mărimea și distribuția grăunților, viteza de curgere, natura și efectul impurităților chimice etc.).

Capitolul 5 și 6 tratează despre utilajul și procedeele tehnologice de presare. Sînt trecute în revistă principalele tipuri de piese (hidraulice, mecanice, cu excentric etc.), descrierea construcției și funcționării lor, și caracteristicile lor în privința productivității, durabilității și adaptării lor la diferitele domenii în metalurgia pulberilor.

Deosebit de important este capitolul 6 în care se tratează despre proiectarea și dimensionarea matrițelor pentru presarea pieselor din pulberi metalice, începînd de la cele mai simple pînă la cele complicate. Aceste date sînt foarte utile și pot fi aplicate direct în proiectare.

În ultimele capitole, 7 și 8, sînt descrise procedeele de sinterizare și operațiunile de finisare aplicate comprimatelor din pulberi metalice. Sînt amintite principalele tipuri de cuptoare, atmosferele de sinterizare și regimurile optime de lucru. De asemenea se insistă asupra operațiilor finale de prelucrare, impregnare, protejarea suprafețelor și asupra tratamentelor termice și chimice aplicate pieselor sinterizate.

Lucrarea se încheie cu un glosar cu peste 80 termeni folosiți în metalurgia pulberilor și un capitol cu referințe bibliografice și se adresează specialiștilor din domeniul metalurgiei pulberilor.

A. Protopopescu

С. И. ГУБКИН, *Пластическая деформация металлов. Том 1. Физико-механичекие основы пластических деформаций.* (Deformația plastică a metalelor. Vol. I. Bazele fizico-mecanice ale deformărilor plastice), Металлургиздат 1960.

Lucrarea de față reprezintă primul volum din lucrarea capitală a regretatului savant S. I. G u b k i n, apărută după moartea sa prin grija unui grup de colaboratori științifici.

Tendința autorului este de a reuni într-un singur tot bine închegat, atît studierea amănunțită a plasticității, privită ca o proprietate esențială a materiei metalice, cît și cuprinderea legilor care conduc la realizarea numeroaselor procedee de deformare plastică. Spre deosebire

de vechea ediţie din 1947 (Teoria obrabotki metallov davleniem-Moscova), în prezenta lucrare, cercul de preocupări a fost mult lărgit, ceea ce se reflectă dealtfel şi în volumul sporit al ei (în total vor apare în curînd 3 tomuri).

În prima parte se fundamentează pe baze fizico-mecanice actul elementar de deformaţie plastică a agregatului metalic policristalin ; paralel cu aceasta se enunţă pe parcurs în mod amănunţit metodica cercetărilor teoretice şi experimentale pentru studierea, a ceea ce autorul denumeşte „teoria fizico-chimică a plasticităţii". Conform cu această nouă ipoteză, particularitatea esenţială a deformaţiilor plastice este posibilitatea distribuţiei sale neuniforme şi a localizării în volumul deformat, după anumite legi în care intră în joc o serie de parametrii ai metalului sau aliajului supus deformării, cum ar fi : compoziţia chimică (influenţează *direct* caracteristicile rezistenţei la deformaţie), structura (influenţează proprietăţile plastice) şi suma condiţiilor de deformare (condiţionează caracteristicile frecării în zona de contact). Este de subliniat strînsa legătură dintre chimia fizică, analiza fizico-chimică şi teoria plasticităţii, care pune sub un nou aspect problemele de prelucrare a metalelor prin deformare plastică. Se fac referirile necesare la lucrările capitale ale lui Rebinder şi Bocivar, care au atras atenţia mai de mult la acţiunea factorilor chimici asupra mecanismului de curgere a metalului în cursul deformării plastice

O contribuţie originală de mare preţ în pătrunderea şi studierea noţiunii de plasticitate, constă în asocierea aspectului ruperii cu proprietăţile mecanice. După Gubkin, starea plastică nu poate fi în general caracterizată prin proprietăţile mecanice ale respectivului volum deformat, dacă la acestea nu se asociază şi tipul ruperii. Se ajunge în felul acesta la enunţarea unui nou criteriu, denumit de autor, indice de deformabilitate, care include influenţa atît a proprietăţilor mecanice, cît şi a modului în care se face ruperea.

Construcţia unor diagrame, în care se arată variaţia acestui indice în funcţie de temperatura de prelucrare („diagramele plasticităţii"), pot da preţioase indicaţii în special în ceea ce priveşte tehnologia forjării şi laminării unor materiale fragile sau slab plastice (de ex., aliaje refractare, fonte etc.).

Teoria fizico-chimică a plasticităţii cuprinde două probleme mari :

a) — Teoria proprietăţilor mecanice ale substanţei metalice (sau nemetalice), inclusiv ipoteze de bază privind natura intimă a acestora.

b) — Teoria deformării plastice a metalelor şi nemetalelor.

Volumul I, grupează aceste probleme, în trei capitole intitulate respectiv : starea de tensiune, starea deformată şi starea plastică. În paralel sînt bineînţeles formulate legile de bază ale teoriei plasticităţii. Este de remarcat tratarea originală şi de un înalt nivel ştiinţific a teoriei similitudinii în deformarea plastică a metalelor, precum şi a schimbării libere a formei geometrice a corpului deformat.

În felul în care se prezintă acest prim volum, interesul său este neîndoielnic, atît pentru cercetătorii ştiinţifici (în special cei care se ocupă cu încercarea de materiale metalice şi studierea proprietăţilor lor mecanice şi plastice), cît şi pentru laboratoarele uzinelor metalurgice şi studenţii de la respectiva specialitate.

R. Fischgold

И. И. ТАРНОВСКИЙ, А. А. ПОЗДЕЕВ и О. А. ГАНАГО, *Деформация и усилия при обработке металлов давлением.* (Deformaţia şi eforturi la deformarea plastică a metalelor). Машгиз, 1959.

Problemele privind calculul eforturilor şi deformaţiilor în cursul prelucrării materialelor metalice aflate în stare plastică, preocupă din ce în ce mai mult sfere largi de specialişti, atît din domeniul metalurgiei, cît şi al construcţiilor de maşini.

După lucrările bine cunoscute ale lui Sachs, Siebel, Kacianov, Gubkin, Tomlionov, Smirnov-Aliaev etc., cartea lui Tarnovski și a colaboratorilor săi, aduce o nouă și prețioasă contribuție în acest domeniu mai puțin cercetat.

În carte se expune o metodă originală elaborată de autori, privind cercetarea deformațiilor în cazurile concrete ale forjării libere și matrițării cu ajutorul aplicării principiilor minimumului energiei totale de deformare și conservării energiei. Este de remarcat lărgirea cîmpului de aplicare al calculului variațional, tentativă făcută pentru prima oară tot de Tarnovski în determinarea mărimii eforturilor de laminare.

După ce în primul capitol se dau noțiunile de bază privind ipotezele fundamentale ale teoriei deformațiilor și stării de tensiuni, în următoarele șase capitole se expun într-o bună înlănțuire logică unele probleme concrete privind forjarea liberă și matrițarea la cald, a căror rezolvare teoretică este pusă în paralel cu unele date experimentale, obținute probabil la Institutul Politehnic din Urali și la Filiala din Urali a Academiei de Științe a U.R.S.S.

Trebuie de evidențiat de asemenea prezentarea interesantă a unor probleme prea puțin luate în considerare pînă în prezent, cum ar fi de exemplu : lucrul mecanic efectuat de forțele de frecare interne și externe în focarul deformației, limitarea valabilității principiului lui Saint-Venant din teoria generală a plasticității, introducerea principiului lui Ritz în utilizarea calculului variațional pentru determinarea stării de eforturi și a deformațiilor principale etc.

Unele din chestiunile tratate au o directă legătură cu forjarea liberă, cum ar fi calculul eforturilor necesare la deformarea corpurilor cilindrice și paralelipipedice și a alungirilor la lingourile grele. De asemenea merită de relevat cercetările teoretice privind interacțiunea dintre extremitățile rigide ale barei forjate și zona deformată propriu zisă. În legătură directă cu structura acestei zone, se evidențiază posibilitățile de apariție și de extindere a unei regiuni de aderență între suprafețele sculei prelucrătoare și a materialului deformat, analoagă cu cea din laminare. Autorii insistă asupra existenței unor zone exterioare focarului de prelucrare în care se produce o amortizare treptată a frontului deformațiilor plastice generate direct sub influența sculei, deși atît din punct de vedere teoretic cît și experimental, această ipoteză va mai necesita cercetări suplimentare.

Credem că traducerea parțială a lucrării ar fi de folos în special pentru studenții facultăților de metalurgie și inginerii din institutele de proiectări.

R. Fischgold

W. BETTERIDGE, *The nimonic alloys* (Aliajele Nimonic). Edward Arnold (Publishers) L.T.D. London, 1959, 332 pag.

Folosirea aliajelor nichel-crom pentru firele de rezistență ale cuptoarelor electrice datează de peste 50 de ani. Aceste aliaje, cu precădere cele cu 80% Ni și 20 Cr, se caracterizau printr-o remarcabilă rezistență la oxidare.

În ultimele două decade sistemul simplu NiCr a fost mult studiat elaborîndu-se o gamă întreagă de aliaje cu caracteristici bune pînă la temperaturi foarte ridicate.

Dezvoltarea turbinelor moderne cu gaz, a fost condiționată de perfecționarea acestor materiale care să-și păstreze proprietățile mecanice ridicate pînă la temperatura de 900—1000° și rezistente în același timp și la acțiunea corodantă a gazelor de ardere. Din aceste aliaje pe bază de nichel-crom seria denumită NIMONIC s-a dovedit a corespunde cel mai bine condițiilor foarte dificile de funcționare la temperatură ridicată.

Autorul a lucrat în timpul războiului la elaborarea materialelor metalice cerute de industria aviației, iar după aceea s-a ocupat exclusiv cu studiul aliajelor călibile pe bază de nichel-crom, în scopul îmbunătățirii aliajelor existente și a găsirii de compoziții noi.

Sarcina de a scoate o lucrare unitară care să trateze problema aliajelor din clasa Nimonic în totalitatea ei, a fost destul de riscantă pentru autor, întrucît cercetările ce se efectuează pe o scară foarte largă asupra acestor aliaje, pot avea ca efect ca după publicare unele date să fie depășite de realitate.

Analiza aprofundată a lucrării ne arată că autorul s-a adresat în mod deosebit celor care folosesc aceste aliaje. Caracteristicile metalurgice, proprietățile mecanice și fizice precum și metodele cele mai indicate de tratament și prelucrare ocupă cea mai mare parte din lucrare. Problemele de elaborare și de tehnologie în general, au fost atinse doar tangențial și nu sub forma unui capitol independent ci numai acolo unde ele influențează direct anumite proprietăți ale materialului.

Pentru a ridica valoarea lucrării autorul a apelat la o serie de specialiști pentru redactarea capitolelor de strictă specialitate, după cum urmează:

cap. IV. *Analiza*: B. E. Balfour și P. D. Wilmont,

cap. V. *Deformarea la cald și la rece*: T. E. Cound,

cap. XI. *Îmbinarea*: J. Hinde,

cap. XII. *Turnarea*: D. R. Wood,

cap. XIV. *Metodele de control*: T. J. Baugh.

Materialul este împărțit în 15 capitole.

După primele două capitole care tratează problema aliajelor refractare și respectiv aliajele Nimonic în general, capitolul III, face o profundă analiză a structurii aliajelor Nimonic.

Prezentarea diagramelor ternare și cuaternare și folosirea lor la interpretarea structurii aliajelor ridică foarte mult nivelul științific al acestui capitol.

Capitolul IV cuprinzînd metodele de analiză și identificare este foarte concentrat, cititorul își poate face o idee generală asupra metodelor ce au dat rezultate optime, dar pentru a le folosi este silit să recurgă la literatura citată.

În capitolul V se tratează deformarea la cald și la rece a aliajelor Nimonic. Tratamentul termic formează obiectul capitolului VI și este tratat în mod profund — atît teoretic cît și practic.

Proprietățile fizice, mecanice, la temperatură normală și la temperatură ridicată sînt tratate în capitolele VII, VIII și IX, insistîndu-se la argumentarea teoretică a fiecărei concluzii.

Capitolul X tratează problema coroziunii sub toate aspectele ei; prin oxidare, sulf, reziduuri de combustie, carbon etc.

Capitolul XI se ocupă de asamblarea pieselor din Nimonic.

Obținerea paletelor și a altor piese de turbină direct prin turnare este analizată în capitolul XII. Se indică compozițiile aliajelor de tip Nimocast, procedeele de topire, turnarea și proprietățile pieselor turnate.

Capitolul XIII se ocupă cu procedeele de prelucrare mecanică și finisare.

Examinarea pieselor și procedeele defectoscopice sînt tratate în capitolul XIV.

Ultimul capitol *Aplicații* cuprinde o serie de exemple aplicative ale aliajelor Nimonic în utilizările lor atît în prezent cît și perspectivele de viitor.

După cum se poate observa din această scurtă prezentare a conținutului lucrării, se constată că ea cuprinde cunoștințe vaste atît de laborator cît și uzinale. Problemele prezentate într-o manieră concisă și logică, sînt folositoare tuturor celor ce se ocupă de aliaje refractare, fie din punctul de vedere al constituției și al proprietăților lor, fie al utilizării lor în multele domenii unde aceste aliaje s-au dovedit a fi indicate.

Numărul mare de diagrame și figuri luate din cercetările proprii ale autorului precum și din literatură, sînt extrem de valoroase și completate cu cele 144 referințe bibliografice îi dau acestei lucrări un caracter de sinteză foarte bine reușită.

A. Kathrein

PUBLICAŢII PRIMITE LA REDACŢIE DIN ALTE ŢĂRI PRIN SCHIMB DIRECT

U.R.S.S.

1. Trudî Moskovskogo vecernego maşinostroitelnogo instituta — Moscova
2. Moskovskii institut ţvetnîh metallov i zolota im. M. I. Kalinina. Sbornik naucinîh trudov — Moscova
3. Moskovskii gornîi institut im. I. V. Stalina. Naucinîe trudî Sbornik — Moscova
4. Izvestia Dnepropetrovskogo ordena trudovogo krasnogo znameni gornogo instituta im. Artema. Voprosî mehaniki — Moscova
5. Kazahskii gorno-metallurghiceskii institut. Geologia, gornoe delo, metallurghia. Sbornik — Moscova
6. Informaţionnîe soobşcenia. Naucino-issledovatelskii i proektnîi institut „Gipromornefti" — Baku
7. Izvestia Dnepropetrovskogo ordena trudovogo krasnogo znameni gornogo instituta im. Artema. Geofiziceskie metodî razvedki polezniîh iscopaemîh — Dnepropetrovsk
8. Erevanskii politehniceskii institut im K. Marksa. Sbornik Naucinîh Trudov — Erevan
9. Trudî Gorkovskogo politehniceskogo instituta imeni A. A. Jdanova — Gorkii
10. Voprosî fiziki metallov i metallovedenia — Kiev
11. Visnik Kievskogo universitetu. Seria Astronomii, Matematiki i Mehaniki — Kiev
12. Kievskii Derjanii universitet im. T.G. Şevcenko. „Naukovi Zapiski" — Kiev
13. Visnik Kievskogo universitetu, Seria fiziki ta himii — Kiev
14. Obogaşcenie rud — Leningrad
15. Zapiski Leningradskogo ordena Lenina i trudovogo krasnogo znameni gornogo instituta im. G. V. Plehanova. Hidrogheologhia i ingenernaia gheologhia — Leningrad
16. Zapiski Leningradskogo ordena Lenina i trudovogo krasnogo znameni gornogo instituta im. Plehanova — Leningrad
17. Zapiski Leningradskogo ordena Lenina i trudovogo krasnogo znameni gornogo institutu im. Plehanova. Gornaia Mehanika — Leningrad

18. Trudî Leningradskogo politehniceskogo instituta im. M. I. Kalinina — Leningrad
19. Magnitogorskii metallurghiceskii institut. Sbornik naucinîh trudov — Magnitogorsk
20. Ucenîe zapiski. Tehniceskie nauki (Latviskii gosudarstvennîi universitet) — Riga
21. Ucenîe zapiski. Himiceskii Fakultet (Latviskii gosudarstvennîi univestitet) — Riga
22. Ucenîe zapiski. Mehaniceskii Fakultet (Latviskii gosudarstvennîi universitet — Riga
23. Uralskii Filial Akademii nauk SSSR. Trudî instituta fiziki metallov — Sverdlovsk
24. Uralski filial Akademii Nauk SSSR. Trudî instituta metallurghii — Sverdlovsk
25. Trudî Sibirskogo metallurgiceskogo instituta imeni S. Ordjonikidze Prikladnia Matematika i Mehanika — Stalinsk
26. Donețkii ordena trudovogo krasnogo znameni industrialnîi institut imeni. N. S. Hruşceva. Sbornik naucinîh trudov metallurghiceskogo faculteta — Stalino
27. Trudî Sredneazitsskogo politehniceskogo instituta — Taşkent
28. Izvestia vîşşih ucebnîh zavedenii. Fizica — Tomsk
29. Izvestia Tomskogo ordena trudovogo krasnogo znameni politehniceskogo instituta imeni S. M. Kirova — Tomsk
30. 'nstitut im. S. M. Kirova Ministerstva Vîşşego Obrazovania SSSR. Trudî. Metallurghiceskii Sbornik — Tbilisi
31. Trudi Tallinskogo politehniceskogo instituta, — Tallin

ANGLIA

1. The Metallurgist — Londra
2. Engineering Material and Design — Londra
3. The Refractories Journal — Londra
4. Metal Industry — Londra
5. Metal Finishing Journal — Londra
6. Light Metals Bulletin — Londra
7. BISRA Open Report List — Londra
8. Metal Powder Report — Londra
9. The Nickel Bulletin — Londra
10. Z/D/A/ Abstracts — Londra
11. Hilger Journal — Londra
12. BCIRA Journal — Birmingham
13. Journal of the West of Scotland Iron and Steel Institute — Glasgow
14. Report on Research of the Royal College of Glasgow — Glasgow
15. Report on Research of the University College of Swansea — Swansea
16. Tin and Its Uses — Greenford
17. Electroplating and Metal Finishing — Teddington
18. Alloys Metal Review — Widnes

AUSTRIA

1. Radex Rundschau — Radenthein, Kärnten

AUSTRALIA

1. Australian Journal of Physics — Melbourne
2. Australian Journal of Applied Sciences — Melbourne
3. The Journal of the Australian Institute of Metals — Melbourne

AFRICA — Uniunea Sud-Africană

1. C.S.I.R. Research Review — Pretoria

BELGIA

1. Silicates Industriels. — Bruxelles
2. Revue de la Soudure — Bruxelles
3. La Fonderie Belge — Bruxelles
4. Cobalt — Bruxelles
5. Mécanic — Anvers
6. Revue Universelle des Mines — Liège
7. Publications de l'A.I.Ms. — Mons
8. Revue A.T.B. Métallurgie — Mons

BRAZILIA

1. Notas de Fisica — Rio de Janeiro
2. A.B.M. Boletim — Sao Paulo

BULGARIA — REPUBLICA POPULARĂ BULGARIA

1. Bolgarskaia Akademia Nauk — Referativnîi biuleten bolgarskoi naucinoi literaturî — Sofia

CANADA

1. Transactions of the Engineering Institute of Canada — Montreal
2. The Engineering Journal — Montreal

CEHOSLOVACIA — REPUBLICA SOCIALISTĂ CEHOSLOVACĂ

1. Korose a Ochrana Materiálu — Praga
2. Sbornik Vysokého ucení technického v Brně — Brno
3. Hutnické listy — Brno

COLOMBIA

1. Revista de la Universidad Industrial de Santander — Bucaramanga

DANEMARCA

1. Dansk Teknisk Tidkskrift — Copenhaga

ELVEȚIA

1. Bulletin Technique de la Suisse Romande — Lausanne
2. Aluminium Suisse — Zürich

FINLANDA

1. Julkaisu Publication — Helsinki

FRANȚA

1. La Fonderie — Paris
2. Journal d'Informations Techniques de la Fonderie — Paris
3. La Chimie Analytique — Paris
4. Revue de l'Industrie Minérale — Paris
5. Bulletin de la Société Française de Céramique — Paris
6. Bulletin de la S.I.C.F. Mémoires — Paris
7. L'Industrie Céramique — Paris
8. Aciers Fins et Spéciaux — Paris
9. Bulletin Technique du Bureau Veritas — Paris
10. L'Usine Nouvelle — Paris
11. Industries et Techniques — Documents — Paris
12. Industries et Techniques — Informations — Paris
13. La Revue de Métallurgie — Paris
14. Les Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie — Paris
15. Bulletin Mensuel de Documentation de l'Union Technique de l'Automobile, du Motocycle et du Cycle — Paris
16. La Recherche Aéronautique — Chatillon-sous-Bagneux
17. Cahiers du Cessid — Metz
18. Publications de l'I.R.S.I.D. — Saint Germain-en-Laye
19. Bulletin de Documentation de l'Institut de Céramique Française — Sèvres

GERMANIA, REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

1. Silikat Technik — Berlin
2. Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Hochschule Dresden — Dresda
3. Montanwissenschaftliche Literaturberichte. Forschungsinstitut für Aufbereitung — Freiberg
4. Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Schwermaschinenbau Magdeburg — Magdeburg

GERMANIA, REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ

1. Aachener Dissertationen der Technischen Hochschule — Aachen
2. Technische Mitteilungen Krupp — Essen
3. Annales Universitatis Saraviensis (Serie Scientia) — Saarbrücken
4. Zement-Kalk-Gips — Wiesbaden

INDIA

1. Journal of Technology of the Bengal Engineering College — Howrah
2. Transactions of the Mining, Geological and Metallurgical Institute of India — Calcutta
3. Steel Hindustan — Calcutta
4. Journal of the National Metallurgical Laboratory N. M. L. Technical Journal — Jamshedpur

ISRAEL

1. Bulletin of the Research Council of Israel (Section C) — Haifa
2. Publications of the Faculty of Mechanical Engineering — Haifa

ITALIA

1. Fonderia — Milano
2. La Metallurgia Italiana — Milano
3. Trattamenti Termici dei Metalli — Milano
4. Alluminio — Milano
5. L'Acciaio Inossidabile — Milano
6. Montevecchio — Milano
7. Zinco — Milano
8. Piombo e Zinco — Milano

JAPONIA

1. Imono — Tokyo
2. Journal of the Japan Institute of Metals — Tokyo

IUGOSLAVIA

1. Rudarsko Metalurški Sbornik — Ljubljana

OLANDA

1. Circulaire, Publikatie, Mededelingen (Metaalinstituut TNO) — Delft

PAKISTAN

1. Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research — Karachi

POLONIA, REPUBLICA POPULARĂ POLONĂ

1. Archiwum Hutnictwa — Warsowia
2. Prace Instytutóv Hutniczych — Gliwice
3. Prace Instytutu Odlewnictwa — Krakow

PORTUGALIA

1. Revista de Faculdade de Engenharia — Porto

SPANIA

1. Instituto del Hierro y del Acero — Madrid

SUEDIA

1. Jernkontorets Annaler — Stockholm
2. Teknisk Vetenskaplig Forskning (TVF) — Stockholm
3. Meddelande (Statens Provningsanstalt) — Stockholm

STATELE UNITE ALE AMERICII

1. Bulletin of the Bureau of Mines of the U. S. Department of the Interior — Washington

2. Journal of Research of the U. S. Department of Commerce National Bureau of Standards — Washington
3. Science Information News — Washington
4. Contributions of the Metallurgy of Steel of the American Iron and Steel Institute — New York
5. Crerar Metals Abstracts — Chicago
6. Battelle Technical Review — Columbus
7. I/EC Industrial and Engineering Chemistry — Columbus
8. Bulletin of the University of Missouri School of Mines — Rolla
9. Mineral Industries Bulletin — Golden
10. Nuclear Science Abstracts — Oak Ridge
11. A.S.T.M. Bulletin — Philadelphia
12. Applied Mechanics Review — San Antonio
13. University of Illinois Engineering Experiment Station Bulletins — Circulars — Urbana
14. University of Washington, Engineering Experiment Station Reprints
Trend in Engineering — Washington

UNGARIA, REPUBLICA POPULARĂ UNGARĂ

1. Periodica Polytechnica — Budapesta
2. Öntöde — Budapesta

NOUA ZEELANDĂ

New Zealand Journal of Science — Wellington

LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI R.P.R.

METALURGIE

ELENA LĂBUŞCĂ, **Introducere în metalurgia pulberilor**, 289 p., 13,50 lei.

MECANICĂ APLICATĂ

E. CARAFOLI, **Aerodinamica vitezelor mari (fluide compresibile)**, 708 p. + 2 pl., 47 lei.

E. CARAFOLI, **Mecanica fluidelor**, 2 volume :
vol. I, 276 p., 7 lei ;
vol. II, 412 p., 21,15 lei.

N. N. PATRAULEA, **Aerodinamica suprafeţelor permeabile**, 175 p., 16,25 lei.

N. TIPEI, **Hidro-aerodinamica lubrifiaţiei**, 969 p., 37 lei.

ELECTROTEHNICĂ

I. S. GHEORGHIU, AL. FRANSUA, A. MORARU, **Determinarea forţelor axiale în transformatorii electrici de mare putere**, 160 p., 5,75 lei.

C. I. BUDEANU, **Sistemul practic general de mărimi şi unităţi**, 140 p., 8,70 lei.

MATEI MARINESCU, PAUL APOSTOL, **Difuzoare electrodinamice**, 200 p., 9 lei.

TUDOR TĂNĂSESCU, **Manual de tuburi şi circuite electronice**, 474 p. + 7 pl., 34 lei.

GH. CARTIANU, **Modulaţia de frecvenţă**, 451 p. + 5 pl., 31 lei.

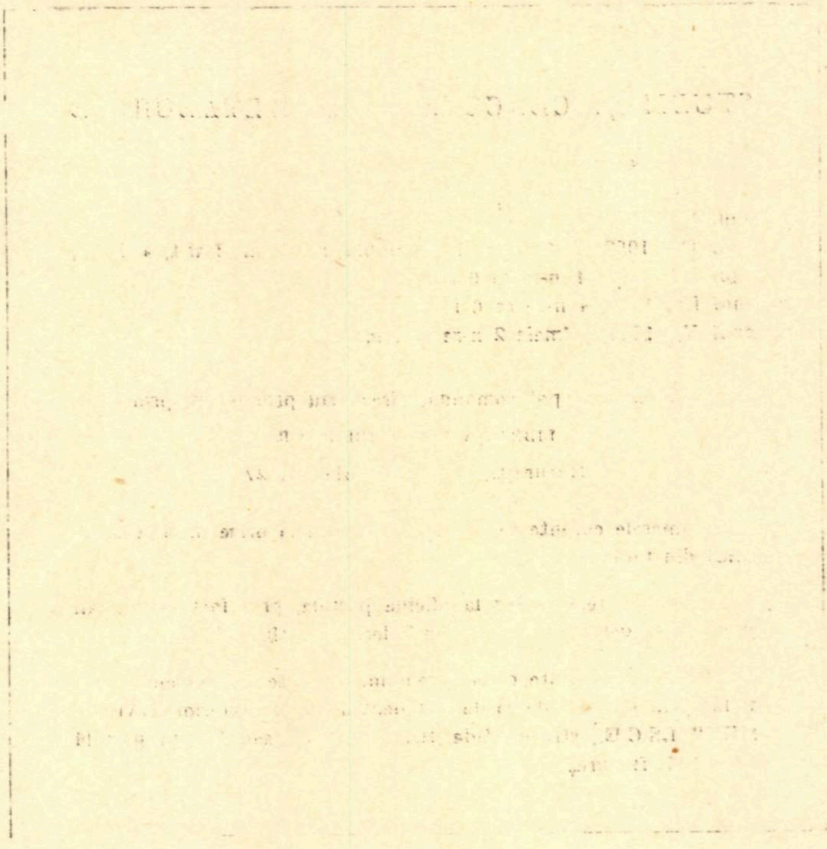
C. I. PENESCU, **Automatica şi telemecanica sistemelor energetice**, vol. I, 787 p. + 15 pl., 52,50 lei.

CEZAR PARTENI ANTONI, ION S. ANTONIU, **Comportarea maşinilor electrice la unda de şoc**, 201 p., 12,50 lei.

ION S. ANTONIU, **Chestiuni speciale de electrotehnică**, 730 p., 27,10 lei.

D. BUIMOVICI, **Studiul cîtorva proprietăţi ale ligniţilor din R.P.R. şi ale semicocsului lor**, 112 p., 3,90 lei.

GEORGE BĂRĂNESCU, **Calculul proceselor de ardere**, 394 p. + 1 mapă cu 21 pl. anexe, 40,40 lei.



Din

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

au apărut:

anul I, 1956, 2 n-re (a 5 lei);
anul II, 1957, 4 n-re (nr. 1—2, dublu, 10 lei; nr. 3 şi 4, a 5 lei);
anul III, 1958. 4 n-re (a 6 lei);
anul IV, 1959, 4 n-re (a 6 lei);
anul V, 1960, primele 2 n-re (a 6 lei).

Numerele se pot comanda, direct sau prin poştă, prin

LIBRĂRIA ACADEMIEI R. P. R.

Bucureşti, Calea Victoriei nr. 27

Numerele curente se găsesc de vînzare la orice librărie ştiinţifică din ţară.

Abonamentele se fac la oficiile poştale, prin factorii poştali şi difuzorii voluntari din întreprinderi şi instituţii.

Pentru străinătate, cererile de numere izolate sau de abonamente se fac prin Întreprinderea de stat pentru comerţ exterior „CARTIMEX" I.S.C.E., str. Aristide Briand nr. 14, sau Căsuţa poştală 134—135, Bucureşti.

I. P. 2, c. 2827

Lei 6.—

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

4

ANUL V
1960

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

4

ANUL V

1960

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU — *redactor responsabil*; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ȘT. MANTEA; I. CORNEA; L. SOFRONI; R. FISCHGOLD — *secretar de redacție.*

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul V, nr. 4 1960

SUMAR

Pag.

METALURGIE FIZICĂ

ROMAN KRZESZEWSKI, Carburarea fierului în cubilou 443

OVIDIU BOLGIU, MARIA BOLGIU şi TRAIAN NEGRESCU, Observaţii asupra unor variaţii de proprietăţi fizice ale fierului în timpul încălzirii 471

TRAIAN DUMITRESCU şi colaboratori. Studiul influenţei formei şi distribuţiei grafitului asupra calităţii segmenţilor de piston din fonte aliate 493

I. D. CISTIAKOV şi E. CRUCEANU, Obţinerea şi studierea cîtorva proprietăţi ale seleniurii de zinc 517

METALURGIE EXTRACTIVĂ

M. PETRESCU, E. ILINESCU, I. TOTH şi I. VOICULESCU, Studiu asupra extragerii indiului din subprodusele metalurgiei zincului în R.P.R. . . 527

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

AL. BRANISKI, S. FRUCHTER şi A. KATHREIN, Deshidratarea hidroxidului şi sinterizarea oxidului de magneziu marin. 547

DISCUŢII ŞI PROBLEME NOI ÎN METALURGIE 569

NOTE 587

RECENZII 593

Index alfabetic 599

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome V, nº 4 1960

SOMMAIRE

Page

MÉTALLURGIE PHYSIQUE

ROMAN KRZESZEWSKI, Carburization of Iron in the Cupola 443

OVIDIU BOLGIU, MARIA BOLGIU et TRAIAN NEGRESCU, Observations au sujet de certaines variations de propriétés physiques du fer, au cours du chauffage 471

TRAIAN DUMITRESCU et collaborateurs, Étude de l'influence exercée par la forme et la distribution du graphite sur la qualité des segments de piston en fontes alliées 493

I. D. CISTIAKOV et E. CRUCEANU, Obtention et étude de quelques propriétés du séléniure de zinc 517

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

M. PETRESCU, E. ILINESCU, I. TOTH et I. VOICULESCU, Étude sur l'extraction de l'indium des sous-produits de la métallurgie du zinc dans la République Populaire Roumaine 527

MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

AL. BRANISKI, S. FRUCHTER et A. KATHREIN, Déshydratation de l'hydroxyde de magnésium et frittage de la magnésie marine 547

DISCUSSIONS ET PROBLÈMES NOUVEAUX EN MÉTALLURGIE 569

NOTES 587

COMPTES RENDUS 593

Index alphabétique 599

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том V, № 4 1960

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

РОМАН КРЗЕСЗЕВСКИЙ, Обуглероживание железа в вагранках . . 443

ОВИДИУ БОЛЖИУ, МАРИЯ БОЛЖИУ и ТРАЯН НЕГРЕСКУ, Наблюдение над изменением физических свойств железа во время нагревания 471

ТРАЯН ДУМИТРЕСКУ и сотрудники, Изучение влияния формы и распределение графита на качество поршневых сегментов из легированных чугунов 493

И. Д. ЧИСТЯКОВ и Е. КРУЧАНУ, Получение и изучение некоторых свойств селенида цинка 517

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

М. ПЕТРЕСКУ, Е. ИЛИНЕСКУ, И. ТОТ и И. ВОЙКУЛЕСКУ, Изучение получения индия из отходов металлургии цинка в РНР 527

РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

А. БРАНИСКИ, С. ФРУКТЕР и А. КАТРАИН, Обезвоживание гидроокиси и спекание морской окиси магния 547

ДИСКУССИИ И НОВОЕ В МЕТАЛЛУРГИИ 569

ЗАМЕТКИ 587

РЕЦЕНЗИИ 593

Алфавитный указатель 599

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

TRAIAN TR. NEGRESCU

În ziua de 23 decembrie 1960 a încetat din viaţă academicianul profesor inginer doctor Traian Tr. Negrescu, întemeietorul şcolii metalurgice romîneşti şi una din cele mai reprezentative figuri ale ştiinţei şi tehnicii din ţara noastră.

Născut la 3 ianuarie 1900, în Bucureşti, şi-a făcut studiile medii la Liceul „Matei Basarab" din capitală, absolvind liceul, în refugiu, în Moldova, în timpul primului război mondial. A frecventat cursurile anului întîi al Facultăţii de matematici din Iaşi şi apoi a intrat prin concurs la Şcoala naţională de poduri şi şosele din Bucureşti, care s-a transformat în anii următori în Şcoala politehnică, de unde în 1922, Traian Negrescu obţine diploma de inginer de mine şi metalurgie.

În noiembrie 1922 este numit asistent la Politehnica din Bucureşti, iar în 1924 pleacă în străinătate ca bursier, pentru specializare.

După un stagiu de lucru ca inginer în una din uzinele siderurgice franceze, începe studiile pentru doctorat la Sorbona, sub conducerea prof. G. Urbain. În 1927 trece teza de doctorat în fizică, cu lucrarea *Recherches expérimentales d'analyse spectrale quantitative sur les alliages métalliques.*

În această lucrare, a cărei importanţă este recunoscută unanim şi în prezent, Tr. Negrescu a pus, pentru prima dată, bazele spectrografiei cantitative la aliajele metalice.

În același timp Traian Negrescu a lucrat cu savanții suedezi C. Benediks și A. Westgren și au rezolvat problema compoziției și structurii carburilor de crom din oțelurile aliate, rezultatele obținute fiind publicate în Suedia și Anglia.

Reîntors în țară, în 1927, este numit conferențiar de siderurgie la Politehnica din București, unde, ulterior, a predat toate disciplinele metalurgiei: prepararea minereurilor, mașini metalurgice, metalurgie neferoasă, siderurgie și metalurgie fizică, pentru care a editat și primele cursuri și materiale litografiate. În 1934 devine profesor de metalurgie. În anii regimului de democrație populară, datorită condițiilor superioare create muncii de cercetare științifică, activitatea prof. Traian Negrescu s-a ridicat pe o treaptă nouă. Din anul 1948, profesorul șef de catedră Tr. Negrescu a predat metalurgia fizică, disciplina pe care a îndrăgit-o mai mult și a dezvoltat-o și ridicat-o la nivelul cel mai înalt, atins în țările cu o veche tradiție în învățământul metalurgiei. A creat și dotat laboratorul de metalurgie fizică de la Institutul politehnic București, care a constituit baza și punctul de plecare al tuturor cercetărilor metalurgiei din țara noastră.

În decurs de 33 ani prof. Tr. Negrescu a predat discipline ale metalurgiei viitorilor ingineri de mine și metalurgie, chimiști industriali, mecanici și mai tîrziu metalurgi, care în prezent constituie o mare parte din cadrele industriei noastre.

Lecțiile sale strălucite, prin claritatea și profunzimea logică a ideilor, prin frumusețea limbii și a stilului în care le înveșmînta, vor rămîne veșnic în amintirea tuturor celor ce l-au audiat. Ele au sădit adînc în inimile tineretului studios dragostea pentru adevăr, dragostea pentru cercetarea științifică, dragostea și îndemnul la progres. Profesorul Tr. Negrescu a știut să realizeze acea minunată îmbinare a fondului cu forma și să cucerească auditorul prin bogăția și claritatea minții sale, prin căldura sufletească ce o punea în fiecare frază, prin simplitatea și frumusețea în care știa să îmbrace și să lămurească și cele mai aride noțiuni și teorii.

A îndrumat către cercetarea științifică de înalt nivel pe colaboratorii săi, a condus lucrări de doctorat dînd primul titlu de doctor din Școala politehnică profesorului american J. W. Krook de la Universitatea Stanford, determinat să vină la București de lucrările prof. Tr. Negrescu în domeniul spectrografiei. În ultimii ani a condus lucrările de disertație la o serie de candidați în științe tehnice.

Paralel cu activitatea didactică a desfășurat o vastă activitate științifică, tehnică și organizatorică, ocupînd funcțiuni în instituții și întreprinderi de stat.

Activitatea științifică, în afara celei amintite anterior, s-a referit la aspectele fundamentale ale echilibrelor zgurilor în stare lichidă, cu privire specială la puterea de desulfurare a zgurilor de furnal înalt și capacitatea oxidantă a zgurilor din cuptoarele de afinare, concretizată în grupe de lucrări cu caracter unitar, comunicate la Academia R.P.R. și la Academia de Științe din Moscova și publicate în țară și străinătate. În ultimul timp a lucrat la studierea modificărilor suferite de fier în

timpul încălzirii şi la fundamentarea pe aceste baze a cauzelor fragilităţii fierului şi aliajelor sale.

A ocupat funcţia de decan al Facultăţii de metalurgie şi de prorector şi rector al Institutului politehnic din Bucureşti.

În domeniul tehnic şi organizatoric a avut o activitate vastă funcţionînd în calitate de director şi director general în Ministerul Industriei şi Comerţului, la Uzinele Metalurgice Hunedoara, la R.I.M.A. etc.

A fost directorul Secţiei de mine şi metalurgie din Institutul naţional de cercetări tehnologice.

În cadrul Academiei R.P.R. a fost colaborator şi apoi şef de secţie în Institutele de fizică şi mecanică aplicată.

În 1955, ca o recunoaştere a meritelor sale ştiinţifice, tehnice şi didactice, a fost ales membru al Academiei R.P.R. În această calitate, ca membru al secţiei de ştiinţe tehnice şi ca membru al biroului acestei secţii, a contribuit la înfiinţarea Centrului de cercetări metalurgice, pe care l-a condus ca preşedinte al Consiliului ştiinţific şi mai tîrziu şi în calitate de director.

În Centrul de cercetări metalurgice a depus o neobosită activitate pentru ridicarea nivelului ştiinţific al cercetării metalurgice şi abordarea aspectelor fundamentale ale problemelor, însă întotdeauna cu grija de a nu pierde legătura cu practica. Din această activitate au rezultat cele două reviste ale centrului : „Studii şi cercetări de metalurgie" şi „Revue Roumaine de Métallurgie", aflate în al cincilea an.

Prin multiplele sale legături cu oamenii de ştiinţă din străinătate şi graţie nivelului ridicat al revistelor, a reuşit să stabilească schimburi cu 200 reviste de specialitate străine, din 32 ţări.

Academicianul Tr. Negrescu a studiat cu o atenţie permanentă dezvoltarea ştiinţei metalurgice în U.R.S.S. şi a întreţinut legături directe cu numeroşi oameni de ştiinţă sovietici, printre care regretatul acad. I. P. Bardin, faţă de care nutrea o deosebită consideraţie. Se poate spune că acad. Tr. Negrescu a fost unul din marii ambasadori ai ştiinţei romîneşti peste hotare.

Acad. Tr. Negrescu a ştiut să creeze în Centrul de cercetări metalurgice atmosfera necesară activităţii de cercetare la nivel înalt, care în momentul de faţă asigură continuarea cercetării ştiinţifice metalurgice.

Pentru meritele sale deosebite Prezidiul Marii Adunări Naţionale a Republicii Populare Romîne i-a acordat Ordinul Muncii.

Dispariţia fulgerătoare a academicianului prof. ing. dr. Tr. Negrescu constituie o grea pierdere pentru ştiinţa, tehnica şi învăţămîntul din Republica Populară Romînă.

CARBURAREA FIERULUI ÎN CUBILOU*)

DE

ROMAN KRZESZEWSKI

1. INTRODUCERE

Carburarea metalului topit este una din cele mai importante procese metalurgice, care au loc în cubilou. Deoarece carbonul influenţează foarte mult o serie de proprietăţi ale fontei, cercetării lui i-a fost dedicată o serie întreagă de lucrări, care au permis acumularea unui vast material experimental.

S-a constatat că gradul de carburare este influenţat de conţinutul iniţial de carbon din încărcatură [1]—[13], compoziţia chimică şi temperatura metalului [2], [3], [8]—[11], [13]—[18], [20], [21], [22], condiţiile de lucru ale cubiloului [1], [2], [4], [6], [7], [13], [17], [19], [20], [22]—[36], precum şi de calitatea cocsului [2], [4], [6], [19], [33], [37]—[45].

Cu toate că în mod experimental s-a determinat influenţa acestor factori, totuşi din punct de vedere teoretic această influenţă încă nu a fost explicată, ceea ce creează greutăţi mai ales în cazul apariţiei unor oarecare contradicţii între rezultatele diferitelor cercetări.

Această situaţie se datoreşte lipsei aproape complete a datelor privind procesul dizolvării carbonului în aliajele lichide de fier şi îndeosebi a cineticii dizolvării, proces care are o influenţă decisivă asupra carburării metalului în cubilou [4], [6], [46].

Rezolvarea parţială a problemei carburării în cubilou [47], [48] a fost posibilă datorită executării unor anumite lucrări asupra cineticii procesului de carburare a metalului lichid cu ajutorul unui agent de carburare solid [49], [50], [51], [52], precum şi determinării unor anumite ecuaţii diferenţiale [55], [54].

Această rezolvare parţială a problemei [47], [48], bazată pe o schematizare dezvoltată a procesului din cubilou, a lămurit într-o oarecare măsură

---

*) Articolul a fost trimis redacţiei la 1 septembrie 1960 de către docent ing. Roman Krzeszewski, şeful secţiei de metalurgie fizică de la institutul de turnătorie din Cracovia (R. P. Polonă).

influența conținutului de carbon în încărcătură, influența compoziției chimice a metalului și a temperaturii în timpul carburării, însă într-o formă cu totul formală a tratat influența condițiilor de lucru ale cubiloului.

În cele ce urmează se prezintă rezolvarea acestei probleme care ține seamă de influența tuturor factorilor amintiți mai sus.

2. CARBURAREA METALULUI ÎN CUBILOU

2.1. Considerații introductive

Înainte de a ne ocupa de însăși problema carburării să considerăm, că procesele care au loc în cubilou au intrat în faza proceselor de echilibru, adică dezvoltarea proceselor fizico-chimice care au loc în cubilou este aproximativ omogenă în timp, iar schimbările lor au un caracter continuu, cu variații sporadice în jurul unor valori medii determinate, însă nici amplitudinea, nici caracterul lor nu prezintă în timp schimbări substanțiale.

De-a lungul cuvei cubiloului metalul trece pe rînd prin zonele de încălzire, topire și supraîncălzire, apoi curge în creuzet printre bucățile de cocs. În timpul acestui parcurs el vine în contact nu numai cu cocsul ci și cu faza gazoasă.

Considerăm că carburarea metalului netopit nu are importanță mare din cauza unei viteze prea mici de difuziune a carbonului. În schimb, o importanță hotărîtoare o are carburarea metalului după completa lui topire, adică atît în timpul scurgerii lui prin stratul de cocs incandescent, cît și în timpul cît se află în creuzet.

Proprietățile fazei gazoase în cubilou depind foarte mult de condițiile de lucru ale acestuia și influențează de asemenea asupra conținutului de carbon, în fontă.

Procesul de topire în cubilou, ca și la alte cuptoare în formă de cuvă se caracterizează printr-o variație a condițiilor fizico-chimice de-a lungul axei cubiloului. Temperatura și compoziția gazelor, precum și presiunea lor, variază continuu în zona dintre gura de încărcare și creuzet.

Un fenomen asemănător se observă și într-o secțiune oarecare, perpendiculară pe axa cubiloului.

Cercetările efectuate au permis să se constate existența în cubilou a anumitor suprafețe cu puncte, în care compoziția gazelor, presiunea lor, temperatura etc. posedă valori bine determinate [55], [56], [57], [58].

Interiorul cubiloului constituie deci un anumit spațiu, în care fiecărui punct îi corespunde valoarea definită a unui determinat scalar, și deci formează un cîmp scalar. În acest cîmp, se pot deosebi puncte, în care scalarul determinat își păstrează valoarea sa. Grupa acestor puncte definește ecuația suprafeței echiscalare.

Acest tablou este însă o idealizare a condițiilor reale, care există în interiorul cubiloului și a luat naștere în urma folosirii unor anumite metode de

cercetare ce constau în aproximarea medie a valorilor măsurate în timp şi apoi în clasarea rezultatelor obţinute într-un sistem de coordonate.

Înregistrînd valorile scalarilor ce ne interesează cu ajutorul instalaţiilor ce permit executarea unor citiri în intervale de timp destul de mici, am putea constata, că chiar în punctele de coordonate definite, ele sînt supuse unor schimbări continue în timpul cercetărilor. Acest lucru este cauzat de mişcarea permanentă a încărcăturii în cubilou ; datorită acestui fapt valorile diferiţilor scalari sînt nu numai funcţii ale coordonatelor cîmpului, dar şi funcţii de timp. Această dependenţă este însă de aşa natură încît putem vorbi numai de o probabilitate a descompunerii valorilor măsurate.

Considerînd probabilitatea că în momentul t mărimea φ_t (situată în intervalul φ, $\varphi + d\varphi$) se înseamnă prin $f(\varphi, t)\, d\varphi$ atunci densitatea probabilităţii $f(\varphi,t)$ reprezintă în general o anumită funcţie de timp, deoarece cu trecerea timpului ea poate să sufere schimbări.

În procesul determinat mai sus, în baza celor considerate avem : $f(\varphi, t) = f(\varphi, t + \tau)$ pentru $\tau = 0$ valoare oarecare.

Aceasta înseamnă, că niciuna din caracteristicile descompunerii mărimilor ce ne interesează (funcţii scalare) într-un punct oarecare al cîmpului nu depind de timp, iar suprafeţele echiscalare, amintite mai sus, reprezintă grupe de puncte, în care valoarea medie definită în timp a funcţiei scalare se menţine constantă. Avem deci de-a face cu suprafeţe echiscalare condiţionate. Deci o anumită picătură de metal care ar lua naştere în zona de topire şi ar executa drumul său spre vatra cubiloului, chiar dacă acest drum ar fi paralel cu axa cubiloului, tot ar trece prin punctele cîmpului, în care mărimile scalarilor respectivi, numai cu o oarecare probabilitate, primesc valori definite.

În afară de aceasta, bucăţile de cocs existente sub zona de topire îndeplinesc rolul vergelelor din scîndura lui Galton ; în acest caz, picătura în cădere va suferi un şir de devieri de la direcţia sa iniţială, şi în consecinţă traectoria ei va fi definită numai cu oarecare aproximaţie. Picătura de metal lovindu-se de bucăţile de cocs, oprindu-se pentru puţin timp pe unele din ele, viteza de pătrundere a carbonului în picătură va suferi schimbări continue. De asemenea, viteza de ardere a carbonului depinde atît de locul în care picătura se găseşte la un moment dat în cubilou, cît şi de valorile instantanee ale mărimilor scalare ce influenţează acest proces, valori instantanee luate din întreg complexul de mărimi posibile în acest punct. După cum se vede, viteza instantanee a trecerii carbonului în picătură, şi viteza instantanee a arderii lui, reprezintă nişte rezultate a două funcţii oarecare dintre care una este viteza de dizolvare a carbonului, iar a doua, viteza lui de ardere. Datorită variaţiilor permanente în plus sau în minus ale carbonului, cantitatea de carbon în picătură se schimbă. Mărimea acestei schimbări am putea-o calcula integrînd ecuaţia diferenţială corespunzătoare.

Într-un mod asemănător am fi putut proceda la calculul schimbărilor cantităţii de carbon care are loc în cubilou. Asemenea rezolvări, la întreaga masă de metal ar prezenta greutăţi atît de însem-

nate încît practic nu ar putea fi folosite. Procesul carburării metalului în cubilou trebuie considerat drept rezultat al fenomenelor ce au loc în picături diferite, adică cu un mare număr de cazuri individuale, dar care, fiecare în parte, deşi supuse unor influenţe întîmplătoare, prezintă în complexul lor asemănări ce permit determinarea unor mărimi, interpretate ca medii, funcţie de procesul real şi care pot fi identificate cu rezultatele obţinute experimental.

Înainte de a porni la asemenea considerente presupunem, că diferitele zone ale cubiloului sînt despărţite între ele prin suprafeţe perpendiculare pe axa cubiloului. Să luăm apoi în considerare un element de suprafaţă dF, dintr-o secţiune oarecare situată sub zona de topire şi perpendiculară pe axa cubiloului. Este absolut clar, că în picăturile ce trec prin cubilou cantitatea de carbon nu va fi aceeaşi, ci va arăta oarecare deosebiri. Putem spune că aceste cantităţi diferite se datoresc unei oarecare funcţii de timp, care constituie expresia conţinutului de carbon în picăturile ce trec prin diferitele elemente ale secţiunii considerate.

Dacă cantitatea de carbon în picătura ce trece în momentul t, prin elementul de secţiune considerat se înseamnă cu $C(t)$, atunci cantitatea medie de carbon în picăturile ce trec prin elementul considerat în timpul T va fi egală cu

$$\check{C} = \frac{1}{T}\int_0^T C(\tau).\, d\tau. \tag{1}$$

Această valoare medie depinde desigur în total de lungimea intervalului de timp T. Dacă timpul în care se adună picăturile l-am prelungi la infinit, atunci această valoare ar tinde, într-un proces determinat, spre o anumită valoare limită definită prin expresia

$$\check{C} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^T C(\tau).\, d\tau, \tag{2}$$

şi numită medie în timp.

Să luăm acum în considerare întreaga secţiune amintită şi să presupunem că am reuşit să prindem toate picăturile ce trec prin secţiune în unitate de timp. Analizîndu-le, am obţine un şir de valori ce definesc cantitatea de carbon în diferite picături. Fiecare din aceste valori s-ar găsi în intervalul $(C,\ C + dC)$ cu probabilitatea $f(C,t)\ dC$. Deci media statistică a conţinutului de carbon în aceste picături de metal ar fi momentul t

$$\bar{C} = \int_0^{C\,\max} C \cdot f(C,t) \cdot dC, \tag{3}$$

unde $C_{\max}$ este cea mai mare cantitate de carbon posibilă în condiţiile date.

Presupunem, că în condiţiile definite ale procesului din cubilou la fiecare secţiune situată sub zona de topire se poate aplica ecuaţia

$$\bar{C} = \check{C}$$

În continuare vom lua în considerare valoarea $\bar{C}$, presupunînd totodată că în fiecare secțiune a cuvei cubiloului, pătratul abaterii

$$(\Delta C^2) = \int_0^{C\,max} (C - \bar{C})^2 \cdot f(C, t) \cdot dC \qquad (5)$$

este suficient de mic, ca valoarea medie $\bar{C}$ să permită efectuarea analizei procesului de carburare a metalului în cubilou cu suficientă precizie. Pentru simplificare, vom elimina linia de deasupra simbolului mediu statistic al conținutului de carbon în picături și o vom însemna cu litera C. Presupunem de asemenea, că temperatura metalului începînd din zona de topire se menține la o valoare constantă.

2.1.1. *Cinetica dizolvării carbonului în aliajele lichide de fier.* Procesul dizolvării carbonului în aliajele lichide de fier a fost elementul unor prealabile cercetări ale autorului [53], [54]. Ele au arătat că viteza cantitativă a dizolvării carbonului în aliajele lichide ale metalelor este proporțională cu suprafața agentului de carburare solid F, diferența concentrației la limita dintre faze C_o și soluția C

$$V \frac{dC}{dt} = k_c \cdot F \cdot (C_o - C). \qquad (6)$$

În această expresie V înseamnă volumul soluției, iar k_c coeficientul de deplasare al masei, care, după cum au arătat cercetările, nu depinde de concentrația carbonului în soluție.

2.1.2. *Cinetica arderii carbonului din aliajele lichide de fier.* Cercetările asupra arderii carbonului din aliajele lichide de fier ca rezultat al acțiunii oxidării în atmosferă au fost conduse de S. I. Filipov [59]. Ele au permis să se afirme că viteza de ardere a carbonului în aliaj nu depinde de concentrația acestuia, ci este numai funcție de presiunea moleculară a *oxidantului efectiv* în faza gazoasă

$$\frac{dC}{dt} = k \cdot \frac{F}{V} \cdot P_o, \qquad (7)$$

unde K = constantă, F = suprafața reacției, V = volumul băii de metal, P_o = presiunea moleculară a oxidantului activ în faza gazoasă.

Aici trebuie menționat, că posibilitatea de oxidare a fazei gazoase în cubilou nu este o valoare constantă, ci se schimbă foarte mult în spațiul dintre gurile de vînt și zona de topire.

După L. M. Marienbach [7], concentrația oxigenului în faza gazoasă în cubilou este funcție exponențială a distanței față de suprafața gurilor de vînt

$$P_{O_2,H} = P_{O_2,o} \cdot e^{-kH} \qquad (8)$$

unde $P_{O_2,o}$ = concentrația oxigenului la nivelul gurilor de vînt, iar $P_{O_2,H}$, = concentrația oxigenului la înălțimea H deasupra suprafeței gurilor de vînt, k = constantă pentru combustibilul dat.

(4)

În acest fel, o dată cu înălțimea se schimbă presiunea moleculară a oxigenului și totodată ia naștere CO_2, care acționează în limitele de temperatură ce există în cubilou tot ca oxidant în zona de ardere. Presupunem deci, că presiunea moleculară a *oxidantului efectiv* la înălțimea H deasupra

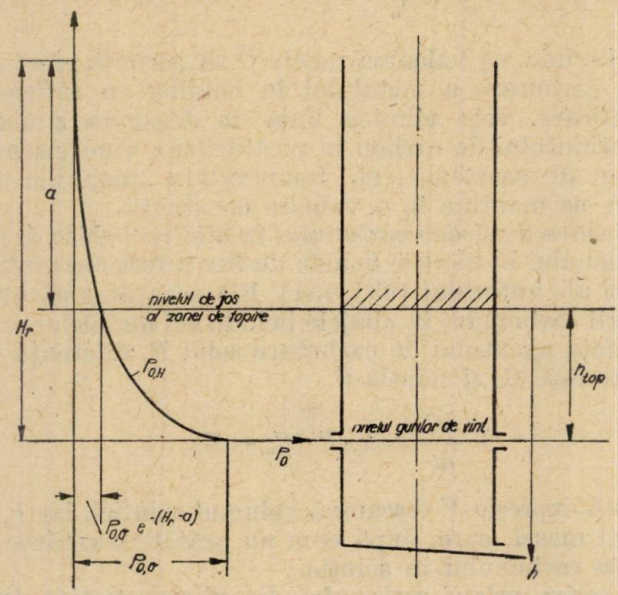


Fig. 1. — Schema cubiloului cu menționarea scăderii concentrației oxigenului deasupra nivelului gurilor de vînt.

nivelului gurilor de vînt este scrisă în ecuația exponențială analoagă cu ecuația [3]

$$P_{O,H} = P_{O,o} \cdot e^{-k_1 \cdot H} . \tag{9}$$

Cursul dezvoltării ecuației definite prin expresia (8) este ilustrată în figura 1. Datorită presiunii moleculare a *oxidantului efectiv* ce se schimbă o dată cu înălțimea deasupra nivelului gurilor de vînt, viteza de ardere a carbonului va avea o valoare variabilă în drumul picăturii de la zona de topire pînă la înălțimea gurilor de vînt.

2.2. Procesul de carburare a fierului în cubilou

Să analizăm un element de înălțime dh al cuvei cubiloului, de sub zona de topire, prin care curg picăturile de metal cu viteza V. În timpul curgerii acestor picături, ca rezultat al contactului lor cu cocsul, concentrația carbonului din ele crește cu dC și deci cantitatea de carbon ce intră în metal este egală cu $V.dC$. Acestor picături în elementul de înălțime dh le corespunde o suprafață definită dintre faza metal/cocs $dF_{Z,k}$. Deoarece principala rezistență pe care o întîlnește carbonul care pătrunde

în soluție o formează suprafața de contur a metalului, putem scrie ecuația interpătrunderii masei

$$V \cdot dC = k_c (C_0 - C) \cdot dF_{Z.k}, \tag{10}$$

unde k_c = coeficientul de înterpătrundere a masei, C_0 = concentrația carbonului la suprafața dintre faza metal/cocs, C = concentrația carbonului în picăturile de metal în secțiunea dată a cuvei cubiloului.

Suprafața $dF_{Z.K}$ poate fi definită în forma următoare : dacă raportul suprafețelor picăturilor de metal conținute în cuva cubiloului în raport cu volumul lor este ψ, raportul volumului picăturilor în raport cu volumul spațiului dintre bucățile de cocs Z, iar raportul volumului spațiului dintre bucățile de cocs în raport cu întregul volum al cuvei ε, atunci raportul suprafeței picăturilor în raport cu volumul cuvei, adică suprafața picăturilor conținute de unitatea de volum a cuvei, va fi egală $\psi \cdot z \cdot \varepsilon = \alpha$. Suprafața totală a picăturilor conținute de elementul dh a înălțimii cuvei cubiloului va fi egală cu $\alpha . F_Z' . dh$, unde F_z' este suprafața secțiunii cubiloului. Aceste picături au contact cu cocsul numai pe o anumită parte a suprafeței lor — să o însemnăm cu β, deci în ultimă instanță suprafața de contact a picăturilor conținute în elementul $F_Z' . dh$ al cuvei cubiloului cu cocsul este egală cu $\alpha . \beta \cdot F_Z' \cdot dh$. Ea este egală cu suprafața dintre faze $dF_{Z.K}$, deci din expresia (5) se obține

$$dC = k_c (C_0 - C)\, \alpha \cdot \beta \cdot F_Z' \cdot \frac{1}{V} \cdot dh. \tag{11}$$

Aici trebuie adăugat, că mărimea limitei reale dintre faze, prin care are loc difuziunea carbonului este mai mică decît suprafața totală de contact cu cocsul și depinde de cantitatea de cenușă conținută de cocs, felul sgurii, curgerii lui etc. Deci ea constituie numai o parte a întregii suprafețe de contact a metalului cu cocsul, pe care să o notăm β_1. În felul acesta, analizînd influența conținutului de cenușă din cocs la carburarea fontei în cubilou, trebuie luat în considerare că adevărata suprafață reală dintre faze este egală cu $\alpha \cdot \beta \cdot \beta_1 \cdot F_Z \cdot dh$ deci

$$dC = k_c (C_0 - C)\, \alpha \cdot \beta \cdot \beta_1 \cdot F_Z \cdot \frac{1}{V} \cdot dh. \tag{12}$$

Picăturile de metal sînt în contact numai cu o parte a suprafeței lor, iar cealaltă parte ia contact cu faza gazoasă, care între zona de topire și gurile de vînt, posedă proprietăți oxidante. Acest lucru produce arderea unei anumite părți de carbon din care cauză creșterea lui are o valoare mai mică decît cea prezumată. Suprafața de contact a picăturilor conținute de elementul de volum $F_Z \cdot dh$ al coșului cubiloului cu atmosfera oxidantă, este egală cu $\alpha (1 - \beta) \cdot F_Z \cdot dh$.

Deoarece viteza de ardere a carbonului din metalul topit depinde numai de concentrația *oxidantului efectiv* și de suprafața de contact a metalului cu atmosfera, putem scrie ecuația ce determină cantitatea de carbon, care suferă arderea din picăturile care trec în unitatea de timp prin elementul de înălțime dh al coșului cubiloului

$$-V \cdot dC = k_0 \cdot F_Z \cdot P_{O.H} \cdot \alpha (1 - \beta) \cdot dh \tag{13}$$

Deci creşterea definitivă a conţinutului de carbon din picăturile de metal ce trec prin elementul de înălţime al coşului cubiloului dh, va fi

$$dC = [k_C (C_O - C) \cdot \beta \cdot \beta_1 - k_O (1 - \beta) \; P_{O,H}] \cdot \alpha \cdot F_Z \cdot \frac{1}{V} \cdot dh \qquad (14)$$

Deoarece urmărim felul în care decurge carburarea metalului în cuva cubiloului începînd de la zona de topire, considerăm că la înălţimea H deasupra nivelului gurilor de vînt $P_{O,H} \approx 0$, şi luînd în considerare datele din figura 1 obţinem

$$dC = [k_C (C_O - C) \cdot \beta \cdot \beta_1 - k_O (1 - \beta) \cdot P_{O,O} \cdot e^{-k_1 (H_r - (a + h)}] \cdot \alpha \cdot F_Z \cdot \frac{1}{V} \cdot dh \qquad (15)$$

Aceasta este o ecuaţie diferenţială neomogenă liniară de gradul 1, a cărei rezolvare îndeplineşte condiţiile

$$C\ (0) = C_1 \text{ şi } C\ (h_{top}) = C'/2$$

în care $H_r = a + h_{top}$, expresia va fi

$$C'_2 = C_O - \frac{k_O (1 - \beta) \cdot F_Z \cdot \frac{1}{V} \cdot \alpha}{k_1 + k_C \cdot F_Z \cdot \beta \cdot \beta_1 \frac{1}{V} \cdot \alpha} \cdot P_{O,O} -$$

$$- \left(C_O - \frac{k_O (1 - \beta) F_Z \cdot \frac{1}{V} \cdot \alpha}{k_1 + k_C \cdot F_Z \cdot \beta \cdot \beta_1 \frac{1}{V} \cdot \alpha} \cdot P_{O,O} \cdot e^{-k_1 (H_r - a)} - C_1 \right) \cdot$$

$$e^{-k_C \beta \cdot \beta_1 \cdot F_Z \cdot \frac{1}{V} \cdot \alpha \cdot h_{top}} \cdot \qquad (16)$$

sau de asemenea

$$C'_2 = C_{max \cdot g \cdot vînt} - (C_{max \cdot top} - C_1) \cdot e^{-k_C \cdot \beta \cdot \beta_1 \cdot F_Z \frac{\alpha}{V} \cdot h_{top}} \qquad (17)$$

În expresia (17) însemnătatea simbolurilor C_{max}, gură de vînt şi $C_{max.\,top}$ rezultă din expresia (16). Deci picăturile de metal care parcurg segmentul cuvei cubiloului dintre zona de topire şi suprafaţa gurilor de vînt, vor arăta cantitatea de carbon definită de formula (17).

Deoarece în creuzet avem atmosferă neutră sau uşor carburantă, creşterea mai departe a conţinutului de carbon în picăturile de metal ce trec prin elementul dh al înălţimii creuzetului va fi definită de expresia

$$dC = k_C (C_O - C) \cdot \beta \cdot \beta_1 \cdot \alpha \cdot F_Z \cdot \frac{1}{V} \cdot dh. \qquad (18)$$

După integrarea ecuaţiei (18) în limitele C'_2 pînă la C''_2 cum şi de la nivelul gurilor de vînt ($h = h_{top}$) pînă la fundul creuzetului ($h = h_{top} + h_k$), se obţine

$$C''_2 = C_O - (C_O - C'_2) \cdot e^{-k_C \cdot \beta \cdot \beta_1 \cdot F_Z \cdot \frac{\alpha}{V} \cdot h_k} \qquad (19)$$

Această expresie definește schimbarea conținutului de carbon în picăturile de metal ce trec în unitate de timp prin acea parte a cuvei cubiloului, de la nivelul gurilor de vînt pînă la fundul creuzetului.

În măsura în care înaintează procesul de topire a fontei, creuzetul cubiloului se umple treptat cu metal, ceea ce micșorează drumul picăturilor de metal și totodată picăturile care se amestecă cu metalul existent în creuzet au un conținut de carbon din ce în ce mai mic. La umplerea creuzetului cu metal pînă la înălțimea h_m aceste picături au un conținut de carbon

$$C_2'' = C_0 - (C_0 - C_2') \cdot e^{-k_C \cdot \beta \cdot \beta_1 \cdot F_Z \cdot \frac{\alpha}{V} (h_k - h_m)}. \qquad (20)$$

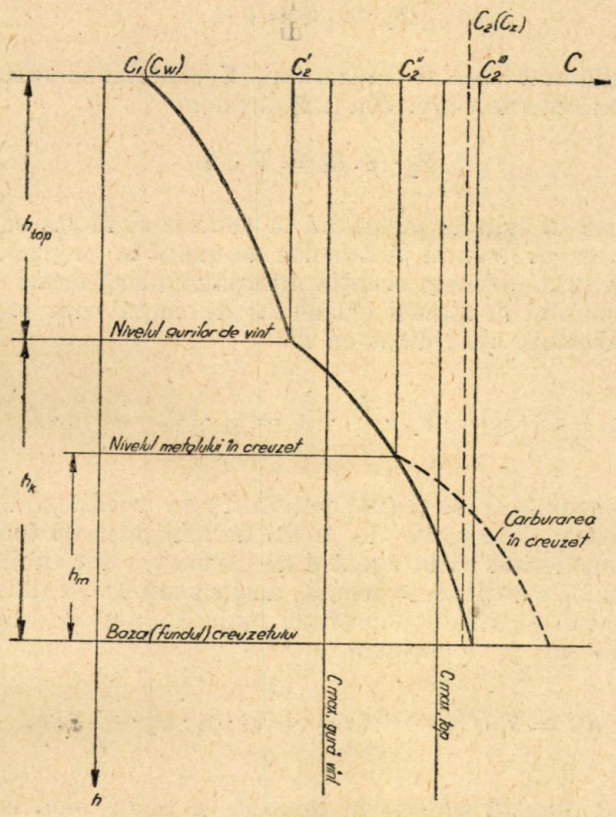


Fig. 2. — Graficul dezvoltării carburării fontei în cubilou.

Pe de altă parte, metalul existent în creuzet este supus în continuare carburării în așa fel încît în momentul scurgerii lui din creuzet prezintă o oarecare medie, fiind rezultat al mediei obținute din amestecarea conținuturilor de carbon. Într-o formă explicativă aceasta este reprezentată în figura 2.

Carburarea metalului strîns în creuzet are loc într-o formă oarecum deosebită de cea a carburării metalului cuprins în picături. Acest lucru este produs de o altă desfăşurare a suprafeţei dintre faza metal/cocs şi de asemenea depinde de timpul de strîngere a metalului în creuzet.

Din expresia (1) rezultă

$$dC = k_C(C_O - C) \cdot \eta \cdot dt, \tag{21}$$

unde η este raportul suprafeţei de contact a metalului cu cocsul în raport cu volumul metalului.

Dacă timpul umplerii creuzetului pînă la înălţimea h este t atunci

$$F_Z \cdot \varepsilon \cdot h = V \cdot t, \tag{22}$$

unde ε este volumul liber al creuzetului, V volumul metalului care intră în creuzet în unitate de timp. Din (22) obţinem

$$F_Z \cdot \varepsilon \cdot dh = V \cdot dt, \tag{23}$$

adică, în timpul dt oglinda metalului în creuzet se înalţă cu dh adică tot cu dh se micşorează drumul picăturilor de metal în creuzet. Considerînd ecuaţia (23) în (21), obţinem ecuaţia interpătrunderii masei care defineşte creşterea carbonului în stratul elementar de metal din creuzet, atunci cînd nivelul acestuia s-a ridicat cu dh

$$dC = k_C(C_O - C) \cdot \eta \cdot \varepsilon \cdot F_Z \cdot \frac{1}{V} \cdot dh = k_C \cdot (C_O - C)\xi \cdot F_Z \cdot \frac{1}{V} \cdot dh. \tag{24}$$

În baza ecuaţiei (18) şi (24) putem defini diferenţa de concentraţii în două straturi elementare de metal de înălţimea dh formate pe rînd în creuzet. Considerînd că în agentul de carburare din cubilou apare totdeauna o anumită cantitate de cenuşă, deci că suprafaţa activă dintre faze reprezintă numai o parte a suprafeţei reale de contact dintre metal şi cocs — definită cu β_1 — obţinem

$$dC = k_C(C_O - C)(\alpha \cdot \beta + \xi) \cdot \beta_1 \cdot F_Z \cdot \frac{1}{V} \xi \, dh. \tag{25}$$

Integrînd această ecuaţie în limitele de la C_2'' pînă la $C_{2,h}$ şi apoi de la $h_{lop} + h_k - h_m$ pînă la $h_{lop} + h_k + h$ obţinem expresia, care defineşte conţinutul de carbon în metalul strîns în creuzet, ca funcţie a poziţiei stratului, considerînd că straturile care se formează pe rînd nu suferă amestecare

$$C_{2,h} = C_O - (C_O - C_2'') \cdot e^{-k_c(\alpha \cdot \beta + \xi) \cdot \beta_1 \cdot F_Z \cdot \frac{1}{V} \cdot h}. \tag{26}$$

Conținutul mediu de carbon în metalul ce umple creuzetul pînă la înălțimea h_m, se definește atunci prin expresia :

$$C_2 = C_0 - (C_0 - C_2'') \cdot \frac{\int_0^{h_m} \cdot e^{-k_c\,(\alpha\cdot\beta+\xi)\cdot\beta_1\cdot F_z\cdot\frac{1}{V}\cdot h} \cdot dh}{h_m} =$$

$$= C_0 - (C_0 - C_2'') \frac{1}{k_c(\alpha\cdot\beta+\xi)\cdot\beta_1\cdot F_Z\cdot\frac{1}{V}\cdot h_m}\,(1 - e^{-k_c(\alpha\cdot\beta+\xi)\beta_1\cdot F_Z\cdot\frac{1}{V}\cdot h_m}), \tag{27}$$

deoarece

$$\int_{h_{top}+(h_k-h_m)}^{h_{top}+(h_k-h_m)+h_m} = \int_0^{h_m} \tag{28}$$

Se poate ușor constata că expresia

$$\frac{1}{k_c(\alpha\cdot\beta+\xi)\cdot\beta_1 F_Z\cdot\frac{1}{V}\cdot h_m}\,(1 - e^{-k_c\,(\alpha\cdot\beta+\xi)\cdot\beta_1\cdot F_Z\frac{1}{V}\cdot h_m}) \tag{29}$$

pentru $k_c\cdot(\alpha\cdot\beta+\xi)\,\beta_1\cdot F_z\cdot\frac{1}{V}\cdot h_m$ tinzînd spre zero, tinde spre 1, iar pentru $k_c\cdot(\alpha\cdot\beta+\xi)\cdot\beta_1\cdot F_Z\cdot\frac{1}{V}\cdot h_m$ tinzînd spre $+\infty$ tinde spre zero, însă mai încet ca

$$e^{-k_c\,(\alpha\cdot\beta+\xi)\cdot F_Z\cdot\beta_1\cdot\frac{1}{V}\cdot h_m}, \tag{30}$$

aceasta este arătat în figura 3. Expresia (29) se poate înlocui cu suficientă precizie, pentru practică, cu expresia

$$e^{-\lambda\cdot k_c\cdot(\alpha\cdot\beta+\xi)\cdot F_Z\cdot\beta_1\cdot\frac{1}{V}\cdot h_m}. \tag{31}$$

Introducînd în (28) mărimile definite prin (17) și (20), și avînd în vedere (31) obținem

$$C_z = C_0 - \{C_0 - [C_{max.\,\vartheta\,\cdot\,vint} - (C_{max.\,top} - C_W)\cdot e^{-k_c\cdot F_Z\cdot\frac{\alpha}{V}\cdot\beta\cdot\beta_1\cdot h_{top}}]\}\times$$
$$\times\, e^{-\left(k_c\cdot F_Z\cdot\frac{\alpha}{V}\,\cdot\,\beta\cdot\beta_1(h_k-h_m)+\lambda\,k_c\,(\alpha\cdot\beta+\xi)\,\cdot\,\beta_1\cdot F_Z\cdot\frac{1}{V}\cdot h_m\right)}. \tag{32}$$

Presupunînd că în orice condiții de topire în cubilou mărimea picăturilor de metal rămîne aceeași, obținem că raportul

$$\frac{\alpha}{V} = \text{const.} \tag{33}$$

şi deci şi :

$$\frac{\alpha}{V} \cdot \beta \cdot \beta_1 \cdot F_Z = \text{const} = k_2. \tag{34}$$

Presupunem apoi, că în creuzet se găsesc de asemenea n bucăţi de cocs cu volumul V_k şi suprafaţa F_k fiecare. Deoarece raportul volumului

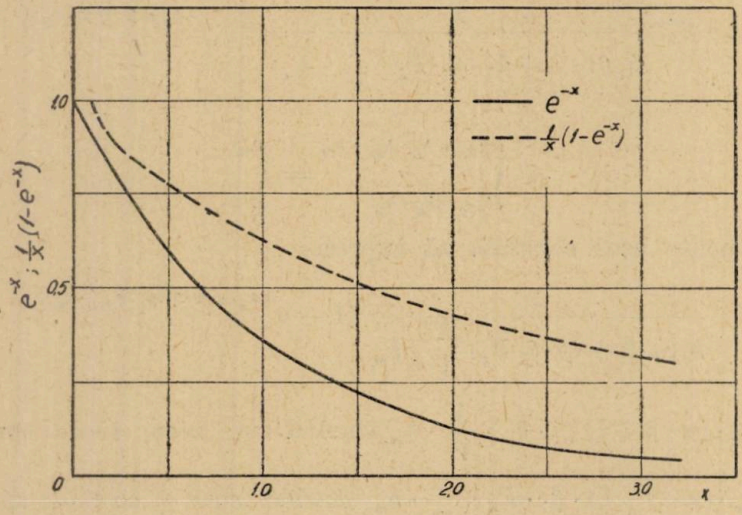


Fig. 3. — Aproximarea funcţiei $\frac{1}{x}/(1-e^{-x})$ cu ajutorul funcţiei e^{-x}.

dintre bucăţi în raport cu volumul total al creuzetului este ε, iar al volumului ocupat de bucăţi în raport cu volumul total $(1-\varepsilon)$, volumul spaţiului dintre bucăţi în creuzet, va fi deci;

$$n \cdot \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \cdot V_k. \tag{35}$$

Deoarece suprafaţa totală a bucăţilor de cocs este $n \cdot F_k$, raportul suprafeţelor limitei dintre faza, metal/cocs în raport cu volumul metalului conţinut în creuzet va fi de

$$\xi = \psi \cdot \varepsilon = \frac{(1-\varepsilon) \cdot F_k}{\varepsilon \cdot V_k} \cdot \varepsilon = (1-\varepsilon) \frac{F_k}{V_k}. \tag{36}$$

Introducînd în locul bucăţii de cocs diametrul sferei cu acelaşi volum vom obţine

$$F_0 = \pi \frac{d_z^2}{4}, \qquad F_k = \varphi \cdot F_0, \tag{37}$$

şi

$$V_k = \pi \frac{d_z^3}{6}, \tag{38}$$

deci

$$\xi = \varphi (1 - \varepsilon) \frac{1}{d_z} = \frac{A'}{d_z}. \tag{39}$$

Luînd în consideraţie că

$$S = V \cdot \gamma = s \cdot F_Z \tag{40}$$

unde S este randamentul cubiloului pe unitatea de timp măsurată în unitatea de greutate, s—randamentul cubiloului pe unitatea de timp şi unitatea de suprafaţă a secţiunii cuvei cubiloului măsurată în unitatea de greutate, iar γ greutatea lui proprie în stare lichidă, obţinem din (32)

$$C_Z = C_0 - \{C_0 - [C_{\text{max. g vînt}} - (C_{\text{max. top.}} - C_w) \cdot e^{-k_c \cdot k_2 \cdot h_{top}}]\} \times \\ \times e^{-\left[k_c \cdot k_2 (h_K - h_m) + \lambda \cdot k_c \left(k_2 + \frac{\gamma}{s} \cdot \frac{A}{d_Z}\right) \cdot h_m\right]}. \tag{41}$$

În acest fel am obţinut două expresii (32) şi (41) care condiţionează conţinutul de carbon din fontă de conţinutul de carbon din încărcătură, de compoziţia chimică şi temperatura fontei, precum şi de condiţiile de bază ale lucrului în cubilou.

După cum se vede, expresia care reprezintă cantitatea definitivă de carbon în fonta obţinută din cubilou se compune din două părţi. Prima din ele dă cea mai mare valoare posibilă de atins a carbonului din fontă în starea de echilibru termodinamic în contact cu agentul de carburare solid. Partea a doua dă diferenţa dintre cea mai mare cantitate de carbon şi cea obţinută în mod real în cubilou. Această parte se compune la rîndul ei din două părţi. Prima conţine o paranteză şi dă mărimea influenţei conţinutului de carbon în încărcătură, precum şi condiţiile existente în cuva cubiloului deasupra gurilor de vînt la cantitatea finală a carbonului în fontă. După cum se vede cantitatea maximă de carbon în fontă care poate fi atinsă în această parte a cuvei cubiloului este $C_{\text{max. g. vînt}}$. Valoarea aceasta ar putea deveni egală cu concentraţia de saturaţie numai în cazul, în care atmosfera în cubilou deasupra nivelului gurilor de vînt ar fi neutră sau carburantă, şi dacă, zona de topire ar fi situată destul de sus deasupra gurilor de vînt. Deoarece atmosfera în zona de deasupra nivelului gurilor de vînt şi sub zona de topire este totdeauna oxidantă, avem $C_{\text{max g. vînt}} < C_0$. Formula (32) şi (41) arată în continuare faptul, că picăturile de metal care părăsesc zona coşului cubiloului situată deasupra gurilor de vînt ar putea conţine carbon în cantităţi $C_{\text{max g. vînt}}$, dacă valoarea cuprinsă în paranteza mică şi înmulţită prin funcţia exponenţială ar fi egală cu zero. Aceasta este posibil în cazul în care, cantitatea de carbon din încărcătură C_w ar fi egală cu $C_{\text{max top.}}$.

sau dacă zona de topire ar fi situată destul de sus deasupra gurilor de vînt. Deoarece, după cum reiese din cele de mai sus, picăturile de metal ce cad în creuzet pot conține carbon cel mult în cantitatea $C_{max\ g\ vînt}$, din această cauză valoarea expresiei cuprinsă în paranteza $\{\ldots\}$ este în cazul cubiloului obișnuit totdeauna mai mare ca zero, ceea ce înseamnă, că orice cantități de carbon obținute în fonta din cubilou sînt totdeauna mai mici decît concentrația de saturație.

Trebuie totuși atrasă atenția, că deoarece expresia $\frac{1}{x} \cdot (1 - e^{-x})$ scade mai încet decît e^{-x}, fonta aflată în creuzet influențează într-o măsură mai mică la carburare, decît trecerea ei prin stratul de cocs.

3. INFLUENȚA DIFERIȚILOR FACTORI ASUPRA CONȚINUTULUI DE CARBON ÎN FONTA DIN CUBILOU

3.1. Influența cantității de carbon din încărcătură la carburarea fontei

După cum reiese din ecuația (32) și (41) conținutul de carbon în fonta din cubilou depinde de conținutul de carbon din încărcătură C_w, pe care în practică îl schimbăm prin schimbarea raportului de participare a fierului în încărcătura cubiloului, față de cantitatea de fontă. Acest procedeu permite schimbarea conținutului de carbon în limite destul de mari, de la conținutul caracteristic pentru oțel pînă la cel caracteristic pentru fontă, atingîndu-se astfel valoarea de 4%.

Verificarea experimentală a relației de mai sus ar fi însă imposibilă, deoarece nu cunoaștem o serie întreagă de mărimi ce intră în componența ei. Aceste greutăți pot fi parțial înlăturate luînd în considerație faptul cunoscut și mult descris în literatura de specialitate precum că pentru fiecare cubilou putem alege o asemenea cantitate de carbon în încărcătură, care nu suferă schimbări datorită topirii în cubilou. Această cantitate o însemnăm cu simbolul C'_w.

Ca să obținem o expresie avantajoasă pentru scopul nostru, vom însemna

$$\begin{aligned} k_c \cdot k_2 \cdot h_{top} &= U, \\ k_c \cdot k_2 \cdot (h_k - h_m) &= v, \\ k_c \left(k_2 + \frac{\gamma}{S} \cdot \frac{A}{d_z} \right) h_m &= w. \end{aligned} \tag{42}$$

Obținem atunci din (41),

$$C'_w = C_O - \{C_O - [C_{max.\ g.\ vînt} - (C_{max.\ top.} - C'_w)\, e^{-u}]\}\ e^{-(v + \lambda w)} \tag{43}$$

Această relație ne permite să definim mărimea necunoscută și greu de determinat experimental

$$C_{max\ g.\ vînt} - C_{max\ top}\ e^{-u} = \frac{C'_w (1 - e)^{-(u + v + \lambda w)} - C_O (1 - e)^{-(v + \lambda w)}}{e^{-(v + \lambda w)}}. \tag{44}$$

Apoi introducînd în expresia (43) obținem

$$C_Z - C'_w - (C'_w - C_w) \cdot e^{-(u+v+\lambda w)}. \tag{45}$$

Relația obținută exprimă cantitatea de carbon în fonta din cubilou, exprimată sub forma de funcție a conținutului de carbon din încărcătura cubiloului și a mărimii C'_w definită experimental, precum și a mărimii

$$e^{-(u+v+\lambda w)}, \tag{46}$$

pe care de asemenea, pentru condițiile determinate ale lucrului cubiloului o putem defini experimental și o însemnăm cu litera K.

După cum reiese din (45) creșterea conținutului de carbon din fontă ca rezultat al topirii în cubilou ar trebui să reprezinte o funcție liniară a conținutului de carbon din încărcătură

$$\Delta C = C_Z - C_w = (1 - K)(C'_w - C_w) \tag{47}$$

și să aibă valoarea egală cu zero, cînd $C_w = C'_w$.

Din (43) și (16) obținem

$$C'_w = C_0 - \frac{\dfrac{k_0(1-\beta)\cdot F_Z \cdot \dfrac{1}{V}\cdot\alpha}{k_1 + k_C\cdot\beta\cdot\beta_1\cdot F_Z\cdot\dfrac{1}{V}\cdot\alpha}\cdot P_{O,o}(1 - e^{-k_1(H_r-a)}\cdot e^{-\mu v})\cdot e^{-(v+\lambda w)}}{1 - e^{-(u+V+\lambda w)}} =$$

$$= C_0 - B' \tag{48}$$

în care B' este, după cum reiese, o valoare caracteristică pentru cubiloul dat și în cazul lucrului său în regim stabilit poate fi de asemenea determinat experimental.

Luînd în considerare [61]

$$C_0 = 1{,}30 + 2{,}57 \cdot 10^{-3} \cdot t°C + 0{,}027\%\text{Mn} - 0{,}31\%\text{Si} - 0{,}33\ \%\ P -$$
$$- 0{,}36\ \%\ S = C'_0 - f(\text{Si, Mn, } P, S) \tag{49}$$

în care C'_0 este numai funcție de temperatură. Introducînd aceasta în formula (47) obținem

$$\Delta C = (1 - k)(C'_0 - B') - C_w + f(\text{Si, Mn}, l, s). \tag{50}$$

Mărimea $C'_0 - B'$ reprezintă de asemenea o anumită valoare strîns legată de condițiile de lucru ale cubiloului, deoarece cele două părți componente ce o definesc sînt de asemenea legate de aceste condiții de lucru.

Verificînd experimental relația determinată în ecuația (50) trebuie să ne aducem aminte, că în afară de mărimea f (Si, Mn, P, S) pe nici o altă mărime nu o putem determina cu prea mare aproximație. Acest lucru face absolut imposibilă, o unilaterală corelare reciprocă a tuturor mărimilor care intră în componenta relației.

Din această cauză trebuie să ne aşteptăm ca dependenţa (relaţia) obţinută experimental, definită prin ecuaţia teoretică (50) să fie de asemenea liniară, dar statistică şi nu funcţională. Trebuie de asemenea să luăm în consideraţie, că cubilourile ce lucrează în producţie sînt pregătite pentru un sortiment de fontă definit şi obţinut din încărcături cu un domeniu relativ mic de alternări a C_w, ce de la început elimină posibilitatea strîngerii unor date experimentale complete numai cu ajutorul unui cubilou şi determină ca la verificarea expresiei (50) să se recurgă la date strînse din diferite unităţi productive cu un sortiment de producţie diferit.

Acest lucru constituie o altă cauză, datorită căreia este de aşteptat ca, graficul determinat pe baza datelor experimentale strînse în felul acesta, chiar atunci cînd se referă la cubilouri de un anumit tip, şi lucrînd deci aproximativ în aceleaşi condiţii, să reprezinte o grupă de puncte răspîndite în jurul unei linii drepte.

Cu scopul de a verifica această relaţie de bază în 10 turnătorii au fost strînse date referitoare la 390 de topiri executate în cubilouri cu căptuşală acidă şi aer rece. Pe baza lor s-a întocmit graficul reprezentat în figura 4, care după cum se vede reprezintă — clar şi liniar relaţia statistică exprimată prin ecuaţia (50). Mai departe acest grafic arată că, în timpul topirii fontei în cubilou, cea mai mare creştere a carbonului este acolo unde încărcăturile conţin carbon în cantităţi nu prea mari şi în încărcăturile în componenţa cărora intră absolut numai oţel. E. Piwowarski a propus aprecierea mărimii carburării cu ajutorul ecuaţiei următoare.

$$a = \frac{C_Z - C_w}{C_w}, \tag{51}$$

pe care de asemenea o putem exprima sub forma

$$a = (1 - K)\frac{C'_w - C_w}{C_w}. \tag{52}$$

Din această expresie rezultă, că mărimea a creşte în măsura în care scade C_w. Această concluzie se identifică cu rezultatele observaţiilor ale lui E. Piwowarski, H. Langebeck şi H. Nipper [1], K. Sipp şi P. Tobias [2], V. A. Fuklev [6], L. M. Marienbach [7], W. W. Levi [8], [9], A. Mal şi J. Leonard [11]

Din expresia (47) reiese în continuare, că atunci cînd

$$C'_w > C_{w'}, \text{ atunci } \Delta C > 0$$

$$C'_w = C_{w'}, \text{ atunci } \Delta C = 0$$

$$C'_w < C_{w'}, \text{ atunci } \Delta C < 0$$

ceea ce de asemenea sînt identice cu concluziile autorilor enumerate mai sus.

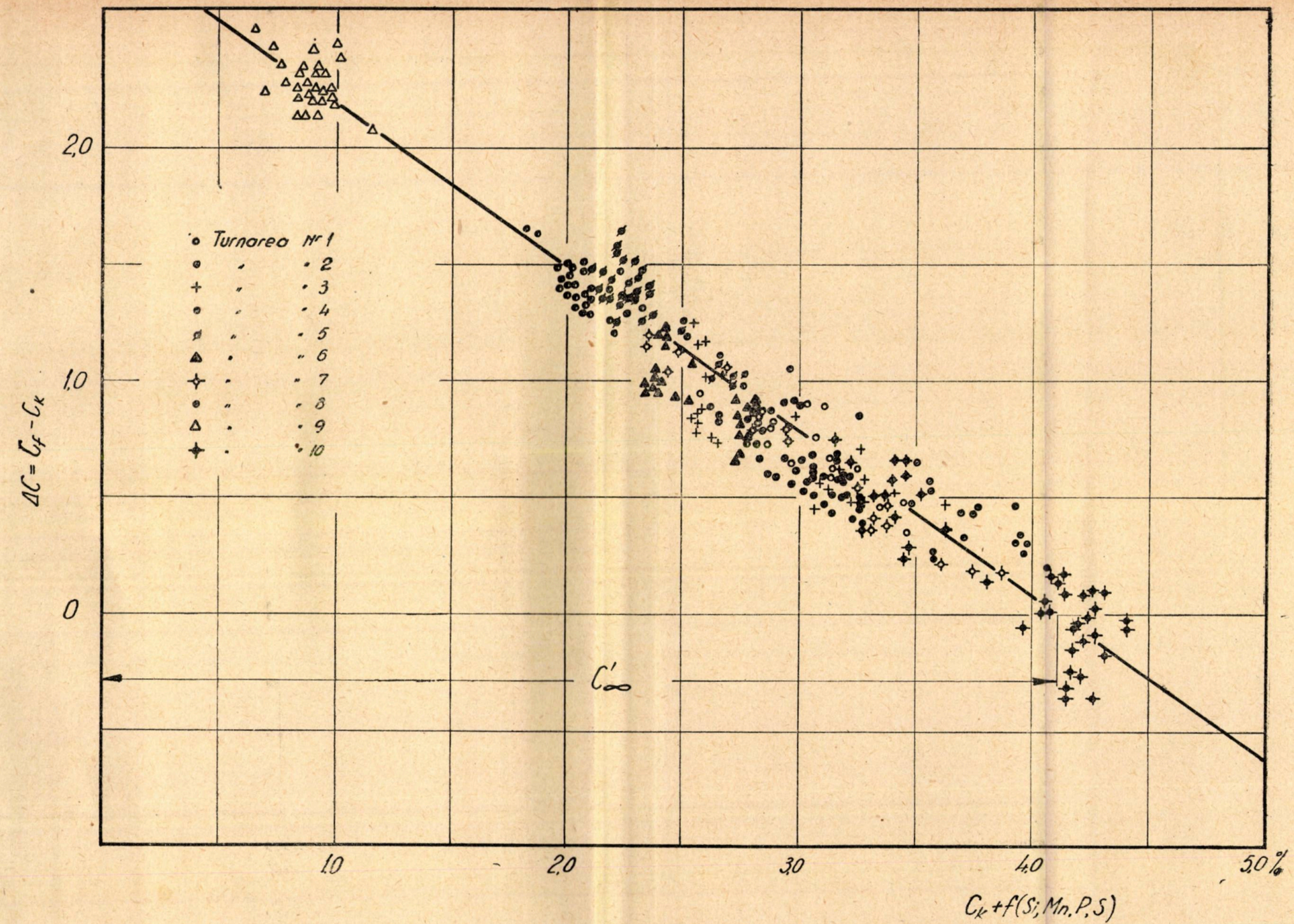
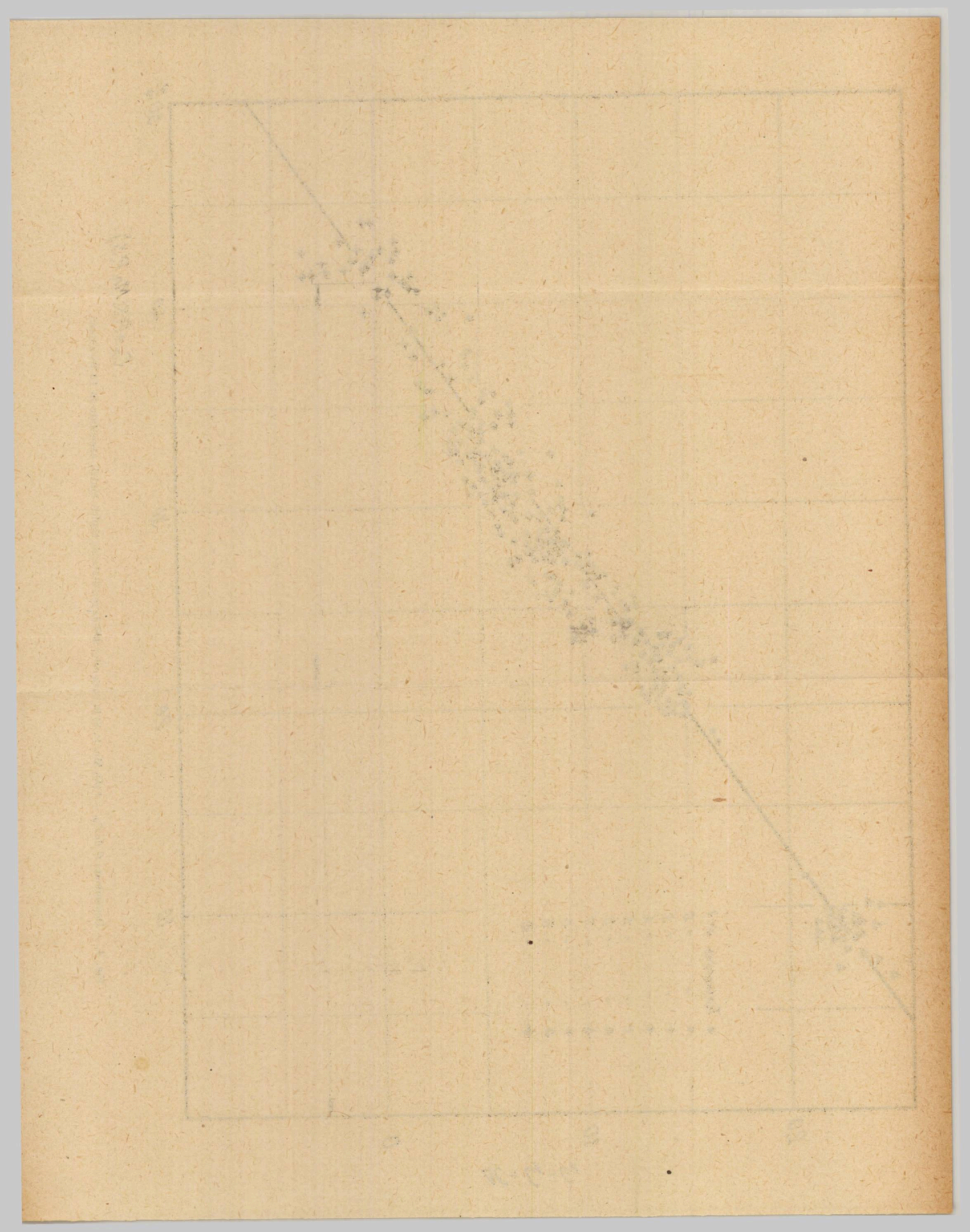


Fig. 4. — Dependența C de $C_w + f$ (Si, Mn, P, S) în baza celor 390 de rezultate ale topirii fontei, executate în 10 turnătorii.



Putem deasemenea să considerăm, că conținutul de carbon în încărcătură $C_w = C'_w$ se echilibrează într-un anumit fel cu condițiile de lucru ale cubiloului dat și vom însemna aceasta :

$$C'_w = C_\infty$$

3.2. Influența compoziției chimice a fontei la carburarea ei în cubilou

Din expresiile (43) și (49) rezultă, că compoziția chimică a fontei influențează conținutul ei de carbon. După cum știm, din relația (49) creșterea conținutului de siliciu, fosfor și sulf micșorează conținutul de carbon din fontă în condițiile de echilibru termodinamic, iar creșterea conținutului de mangan îl mărește într-o măsură foarte mică.

Această concluzie este calitativ în concordanță cu rezultatele observațiilor și cercetărilor lui K. Emmel [14], K. Sipp și P. Tobias [2], E. Piwowarski, H. Langebeck și H. Nipper [1], P. P. Berg [3], W. W. Levi [8], [9], J. Leonard [11] A. Mal [10].

Să luăm acum în considerație expresia (45) ținînd seama că :

$$C'_w = C_\infty$$

$$C_Z = C_\infty - (C_\infty - C_w) \cdot K. \tag{53}$$

În care, după cum reiese din (16), (43) și (49) obținem

$$C_\infty = C'_0 - B' - f(\text{Si, Nn, P, S}) = C'_\infty - f(\text{Si, Mn, P, S}) \tag{54}$$

deci, ținînd seama și de (50) obținem

$$C = (1 - K)\,[C'_\infty - f(\text{Si, Mn, P, S}) - C_u]. \tag{55}$$

Din expresia obținută rezultă că creșterea conținutului de carbon în fontă, în timpul topirii ei în cubilou, pentru același conținut de carbon în încărcătură, este cu atît mai mare cu cît este mai mică valoarea funcției f(Si, Mn, P, S), adică cu cît avem în fontă mai puțin siliciu, fosfor și sulf și mai mult mangan.

Din graficul prezentat în figura 4, rezultă că $C'_\infty = 4{,}05 \pm 0{,}35$ de unde reiese limpede că în multe cazuri se ia cu aproximație $C'_\infty = 4{,}23$ și de asemenea tot cu aproximație se acceptă egalitatea $C_\infty = C_{\text{eut.}}$. Avînd în vedere cele de mai sus putem prezenta formula (53) sub forma :

$$C_Z = C_{eut} - (C_{eut} - C_w) \cdot K. \tag{56}$$

din care rezultă că este o expresie generală aproximativă privitoare la conținutul de carbon în fontă obținut în cubiloul acid cu aer rece. Ca un caz particular trebuie considerată formula dată de W. W. Levi [8], [9] foarte cunoscută în literatură precum și formula lui N. G. Ghirșovici [12]. În cazul altor cubilouri, de ex. în cazul cubilourilor cu aer cald, este cert că ecuația (56) nu poate fi folosită.

Considerentele de mai sus lămuresc suficient, că egalitatea aprox. $C_\infty = C_{eut}$ se referă la unul dintre actualele tipuri cunoscute de cubilouri şi trebuie considerate ca o întîmplătoare egalare convergentă a două mărimi complet diferite, pe care în nici un caz nu putem să le considerăm identice. Valoarea C'_∞ este numai o oarecare mărime caracteristică pentru un anumit tip de cubilou, aşa cum a arătat H. Pinsl [13].

3.3. Influenţa temperaturii asupra conţinutului de carbon în fonta din cubilou

Conţinutul de carbon în fonta din cubilou este definită prin (53) prin care :

$$C_\infty = C'_0 - B' - f(\mathrm{Si, Mn, P, S}) = 1{,}3 + 2{,}57 \cdot 10^{-3} \cdot t°c - B' - f(\mathrm{Si, Mn, P, S}) \qquad (57)$$

Creşterea temperaturii atrage după sine creşterea mărimii C_∞ ce produce creşterea cantităţii de carbon în fontă. Aceste concluzii îşi găsesc completa lor confirmare în datele experimentale strînse de A. Richter, G. Kohnen şi P. Jacobi [20], A. F. Oberhoffer [22], H. Jungbluth şi H. Korshan [21]. Creşterea lui C_∞ o dată cu creşterea temperaturii se poate de asemenea demonstra bazîndu-ne pe datele experimentale publicate de W.W. Levi [34], [35] şi folosind expresia (53). Valorile calculate ale lui C_∞ sînt date în tabelă. După cum se vede, mărimea C'_∞ calculată pentru cubiloul ce lucrează cu aer cald, şi deci care asigură o înaltă temperatură a fontei este mai mare decît mărimea stabilizată pentru cubiloul ce lucrează cu aer rece.

3.4. Influenţa condiţiilor de lucru ale cubiloului asupra conţinutului de carbon din fontă

Cercetînd această problemă luăm în considerare expresiile (32) şi (41). Rezultă clar, că o dată cu creşterea înălţimii de situare a zonei de topire deasupra gurilor de vînt, a adîncimii creuzetului, precum şi a înălţimii oglinzii metalului deasupra vetrei creuzetului, conţinutul de carbon în fontă va creşte. De aici rezultă, că dacă metalul curge imediat din creuzet în cuvă sau rezervor, atunci cantitatea de carbon din metal scade. Aceste concluzii sînt în deplină concordanţă cu observaţiile lui P. Lorinser [17], E. Piwowarski, H. Langebeck şi H. Nipper [1], K. Sipp şi P. Tobias, M. Czyzewski [19], V. A. Fuklev [6], M. Czyzewski şi C. Kalata [4], K. J. Sadogurski [23], cum şi E. Piwowarsky şi H. Schmidt [24].

Folosirea aerului cald produce creşterea temperaturii existente în cubilou şi totodată deplasarea echilibrului reacţiei $CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$ spre un conţinut superior de CO ; din această cauză, oxidabilitatea atmosferei cubiloului scade, ceea ce în conformitate cu relaţiile (16) şi (17) atrage creş-

terea conținutului de carbon din picăturile de fier, care trec prin fața nivelului gurilor de vînt, precum și creșterea conținutului de carbon al metalului din creuzet. Folosirea aerului cald produce de asemenea creșterea temperaturii metalului care de asemenea, influențează creșterea carburării. Această problemă a fost discutată mai înainte.

Este interesant faptul, care dealtfel rezultă atît din tabelă cît și din relatările lui Th. Cootz și H. Rellemeyer [30] că folosirea aerului cald produce creșterea temperaturii fontei, cu aproape 100°C și totodată, a conținutului de carbon în fontă cu aproape 1%. Din expresia (49) rezultă că creșterea temperaturii cu 100°C produce creșterea conținutului de carbon de ordinul $2.57.10^{-3} \cdot 100 = 0{,}257\%$. Diferența ce ia naștere trebuie, fără îndoială, pusă pe seama schimbărilor proprietăților oxidante ale atmosferei cubiloului, schimbări observate de A. F. Oberhoffer [22] și a unei accentuate fluidități a zgurii. Acest fenomen se poate de asemenea datora și unei ridicate bazicități a zgurii, deoarece cubilourile cu aer cald asupra cărora au fost făcute experiențele de către autorii menționați erau zidite cu căptușală bazică. Această presupunere, în lumina rezultatelor lui R. V. Riley [51], precum și a analizei teoretice efectuate [53], [54] pare a fi absolut justificată. În aceste lucrări s-a arătat că creșterea caracterului bazic al zgurii produce creșterea coeficientului de interpătrundere a maselor, deci creșterea vitezei de carburare.

Să analizăm acum influența productivității cubiloului asupra carburării fontei. După cum rezultă din expresia (41), creșterea productivității cubiloului favorizează micșorarea cantității finale de carbon din fontă, ceea ce se poate explica ușor prin timpul scurt în care metalul rămîne în creuzet. După cum știm, productivitatea cubiloului este legată de parametrii de bază ai procesului de lucru al cubiloului, în forma exprimată în formula lui I. Buzka [62], [63] precum și a graficului H. Jungbluth [21].

Avînd în vedere universalitatea și claritatea graficului lui H. Jungbluth ne vom baza pe concluziile acestui grafic. Reiese, că mărind spațiul ocupat de cocs sub același debit cantitativ, produce totodată atît creșterea temperaturii metalului cît și scăderea temperaturii cubiloului. Direcția ambelor schimbări este de așa natură încît atrage după sine creșterea conținutului de carbon în fontă. Acest lucru este în totală concordanță cu rezultatele cercetărilor și observațiilor executate de E. Hrapkovski [27], W. Patterson [31], A. F. Oberhoffer [22]. Creșterea cantității de aer suflat produce de asemenea creșterea temperaturii metalului, atrăgînd însă și creșterea concomitentă a productivității. În felul acesta în cazul arătat avem de-a face cu acțiunea a două cauze contrare. Creșterea temperaturii produce creșterea carburării, în schimb creșterea productivității conduce la reducerea carburării. Fără îndoială că acest lucru se datorește existenței punctului maxim pe curba ce reprezintă relația conținutului de carbon din fontă, relația exprimată ca funcție a temperaturii variabile pe calea schimbării cantității de aer suflat, relație obținută de F. A. Oberhoffer.

3.5. Influența calității cocsului asupra conținutului de carbon din fontă

Trecînd la discutarea influenței calității cocsului asupra cantității de carbon din fonta obținută din cubilou, ne vom opri la expresia (41), iar discuția o vom începe de la cercetarea influenței reacției cocsului asupra carburării. În acest scop vom lua în considerare expresia (16), care exprimă cantitatea de carbon din picăturile de metal ce părăsesc zona de supraîncălzire și care cad în creuzet. Cum rezultă direct din formulă, cantitatea de carbon în picăturile de metal este cu atît mai mare cu cît este mai mare valoarea constantei k_1, din expresia (9), adică cu cît agentul de carburare are proprietăți de reacție mai mari. Această concluzie este absolut în concordanță cu rezultatele obținute de K. Sipp și P. Tobias [2], R. Suchanka [45] precum și de J. C. Sucharczuk și M.P. Nikolajczik [33].

Să mai analizăm însă influența conținutului de cenușă din agentul de carburare asupra carburării fontei. În acest scop să luăm în considerare expresia (32), în care valoarea puterii numărului „e" este legată de puritatea agentului de carburare folosit în cubilou.

Se poate ușor afirma, că atunci cînd cantitatea de cenușă din combustibil este mică, care la rîndul ei produce micșorarea cantității de zgură, atunci suprafața efectivă de contact dintre metal și cocs crește — ceea ce produce micșorarea mărimii ambelor funcții exponențiale și ca rezultat, creșterea conținutului de carbon în fontă. Aceste rezultate sînt în concordanță cu rezultatele cercetărilor lui G. Henon [37], J.T. Mackenzie [38], S. Steinberg [39], V.A. Fuklev [6], W.W. Levi [42], R. Ziegler [43], G. Speer [44].

Au mai rămas cîteva păreri contradictorii între K. Sipp și P. Tobias [2], G. Henon [37] precum și E. Piwowarski și B. Nipper [40], și M. Czyzewski [19] care trebuie lămurite.

G. Henon a atras atenția, că o carburare ridicată obținută cu ajutorul cocsului cu o reactivitate crescută cum au arătat K. Sipp și P. Tobias, se poate de asemenea explica și prin diferența de conținut de cenușe în cocs. Într-adevăr, sortimentele cercetate de K. Sipp și I.P. Tobias prezentau o dată cu creșterea reactivității și scăderea conținutului de cenușă. În felul acesta a luat naștere o dilemă greu de rezolvat. După cum rezultă însă din considerentele expuse mai sus atît prin creșterea reactivității cocsului precum și prin scăderea conținutului de cenușă se obține o mai bună carburare a fontei. Această contradicție dintre B. H. Nipper și F. Piwowarsky și M. Czyzewski se poate explica datorită condițiilor diferite în care au fost efectuate cercetările. După cum știm [53], [54] conținutul de carbon în fierul lichid, carburat cu ajutorul agentului de carburare în timpul t este definit prin formula :

$$C = C_o \left(1 - e^{-\frac{k'_e}{a}(1 - e^{-at})}\right) \tag{58}$$

în care k'_c este raportul coeficientului de interpătrundere a masei şi raportul dintre suprafaţa dintre faza metal/agent de carburare faţă de volumul băii de metal, iar x este coeficientul ce defineşte viteza de micşorare a suprafeţei dintre faze.

Deoarece în cubilou intervine o constantă înoire a suprafeţei agentului de carburare datorită curgerii zgurei, se poate scrie

$$a \ll k'_c, \tag{59}$$

adică

$$C = C_0(1 - e^{-k'_c \cdot t}) \tag{60}$$

şi deci conţinutul definitiv de carbon după timpul de carburare t depinde numai de C_0 şi k'_c. În schimb cînd agentul de carburare acoperă suprafaţa metalului, aşa cum a avut loc în lucrarea lui B. N. Nipper şi E. Piwowarski, atunci în cazul carburării cu mangal (cărbune de lemn) care posedă greutate specifică mică, chiar o pojghiţă de oxizi sau zgură subţire care ar lua naştere la suprafaţa metalului este în stare să producă o rapidă scădere a suprafeţei dintre faze. În astfel de cazuri

$$a > k'_c, \tag{61}$$

adică expresia (58) ia forma

$$C = C_0 \cdot \frac{k'_c}{a} \cdot (1 - e^{-a \cdot t}). \tag{62}$$

În acest caz, cea mai mare carburare posibilă a aliajului poate obţine valoarea $C_0 \frac{k'_c}{a}$, mai mică decît C_0 şi pe care au definit-o în cercetările lor, H. Nipper şi E. Piwowarsky.

După cum rezultă, în continuare, din relaţia (41) creşterea mărimii bucăţilor de cocs ce umplu creuzetul, produce micşorarea puterii numărului e şi totodată micşorarea carburării fontei în această parte a cuvei cubiloului. Din contră, micşorarea mărimii bucăţilor de cocs produce creşterea mărimii puterii lui e deci, creşterea carburării fontei. Acest rezultat este în totală concordanţă cu rezultatele cercetărilor lui J. A. Bowers şi J. Mackenzie [41].

ÎNCHEIERE

În această lucrare, plecînd de la ecuaţia de bază a schimbului masei, au fost obţinute două expresii (32) şi (41), expresii care cuprind relaţiile de bază dintre conţinutul de carbon în fonta din cubilou, compoziţia ei chimică, temperatură, condiţiile de lucru ale cubiloului şi calitatea cocsului. Verificarea efectuată pentru ambele formule, verificare ce cuprinde atît materialul experimental propriu, cît şi date din literatură, a arătat concordanţa existentă între concluziile obţinute din discutarea ambelor formule, şi datele experimentale precum şi observaţiile efectuate.

Tabelă

Compoziția chimică a încărcăturii și fontei obținute în cubiloul ce lucrează cu suflare de aer cald.

Turnătoria		1 [34]		2 [35]		
Proba		1	2	1	2	3
Compoziția chimică a încărcăturii	C%	1,88	0,30	1,17	1,48	1,85
	Si%	1,70	0,30	1,20	1,61	1,61
	Mn%	—	—	0,49	0,51	0,51
	P%	—		0,20	0,27	0,26
	S%	—		0,05	0,058	0,054
Compoziția chimică a fontei	C%	4,09	4,04	3,97	4,12	4,21
	Si%	1,61	0,16	1,09	1,51	1,42
	Mn%	—	—	0,52	0,51	0,55
	P%	—		0,24	0,25	0,24
	S%	0,016	0,033	0,014	0,024	0,018
C_∞		5,26		5,13	5,39	

ОБУГЛЕРОЖИВАНИЕ ЖЕЛЕЗА В ВАГРАНКАХ

РЕЗЮМЕ

Процесс обуглероживания железа в вагранках служил предметом изучения для многих исследователей, которые утверждали, что существует соотношение между содержанием углерода в чугуне и плавке, химическим содержанием железа, его температурой, условиями работы в вагранках и качеством кокса.

Цель данной работы — доказать, что эти соотношения можно объяснить на основе кинетики растворения углерода в жидком железе и кинетики его окисления, как следствие действия окисляемой среды. Исходя из уравнения проникновения в массу, основываясь на математических соображениях, автор вывел две формулы, связывающие содержание углерода в железе с факторами, указанными выше:

$$C_z = C_0 - \left\{ C_0 - \left[C_{\max,\,dysz} - (C_{\max,\,top} - C_w) \cdot e^{-k_c F_Z \frac{\alpha}{V} \beta\beta_1 h_{top}} \right] \right\} \times$$

$$\times e^{-\left(k_c \cdot F_Z \frac{\alpha}{V} \cdot \beta \cdot \beta_1 (h_k - h_m) + \lambda k_c (\alpha\beta + \varsigma) \beta_1 F_Z \frac{1}{V} h_m \right)},$$

$$C_z = C_0 - \left\{ C_0 - \left[C_{\max,\,dysz} - (C_{\max,\,top} - C_w) \cdot e^{-k_c k_2 h_{top}} \right] \right\} +$$

$$\times e^{-\left[k_c k_2 (h_k - h_m) + \lambda k_c \left(k_2 + \frac{\gamma}{s} \frac{A}{d_z} \right) \cdot h_m \right]},$$

где

$$C_{\max,\,dysz} = C_0 - \frac{k_0\,\alpha\,(1-\beta)\,\frac{1}{V}\,F_z}{k_1 + k_c\,\beta\beta_1\,\frac{1}{V}\,\alpha\,F_z} \cdot P_{0,o};$$

$$C_{\max,\,top} = C_0 - \frac{k_0 \cdot \alpha \cdot (1-\beta) \cdot \frac{1}{V}\,F_z}{k_1 + k_c \cdot \beta \cdot \beta_1 \cdot \frac{1}{V} \cdot \alpha \cdot F_z} \cdot P_{0,\,top};$$

C_z — содержание углерода в железе %;

C_0 — содержание углерода в жидком чугуне в состоянии термодинамического равновесия %;

k_0 — скорость постоянной реакции окисления углерода в % м/час кг/м².

$P_{0.0}$ — частичное давление окислителя напротив фурмы кг/м²;

$P_{0\,top}$ — частичное давление активного окислителя в зоне плавления кг/м².

C_w — содержание углерода в плавке в %;

e — база натуральных логарифмов;

k_C — коэффициент проникновения в массу м/час;

k_1 — постоянные измерения;

F_z — площадь сечения трубопровода в вагранке м²;

V — объем металла, проходящего через трубопровод в вагранке, в единицу времени, м³/час;

α — отношение между поверхностью капель и объемом трубопровода, м²/м³;

β — часть площади капель, соприкасающихся с коксом;

β_1 — отношение между площадью, между фазами и площадью капель, соприкасающихся с коксом;

h_{top} — высота положения зоны плавления над уровнем фурмы, м;

h_K — глубина колонны м;

h_m — глубина, до которой заполняют колонну металлом, м;

ξ — отношение между площадью металла, содержащегося в колонне и его объемом, м²/м³;

$k_2 = F_z \cdot \frac{1}{V} \cdot \alpha \cdot \beta \cdot \beta_1;$

γ — удельный вес чугуна, кг/м³;

s — кпд вагранки, кг/м² час;

A — постоянная;

λ — постоянная;

d_z — диаметр замещения одного куска кокса в колонне, м.

Далее автор устанавливает, что формулы данные В. В. Леви и Н. Г. Гиршковичем — частный случай вышеуказанных формул.

В последних параграфах этой статьи приведены дискуссии в связи с этими формулами. Выводы подтверждают согласование этих формул с экспериментальным материалом, полученным до сих пор.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Схема вагранки с указанием падения концентрации кислорода над уровнем фурмы.

Рис. 2. — График развития обуглероживания чугуна в вагранке.

Рис. 3. — Приближение функции $\frac{1}{X}(1-e^{-Y})$ при помощи функции e^{-X}.

Рис. 4. — Зависимость C от $C_w + f(Si, Mn, P, S)$ на основании 390 результатов плавления чугуна, выполненных в 10 литейных цехах.

CARBURIZATION OF IRON IN THE CUPOLA

SUMMARY

The process of carburization of iron in the cupola was a subject of investigations of many authors, which stated the existence of a relationship between the contents of carbon in the cast iron and the contents of carbon in the charge, the chemical composition of the iron, its temperature, the working conditions in the cupola and the quality of coke.

The purpose of this work was to demonstrate that all these relationships may be explained on basis of the kinetics of dissolution of carbon in liquid iron and the kinetics of its oxidation as a result of the action of an oxidizing atmosphere.

Starting with the equation of the mass penetration, on basis of mathematical considerations, the author derrived two formulas relating the carbon content in iron to the previously mentioned factors :

$$C_z = C_0 - \left\{C_0 - \left[C_{\max,\,dysz} - (C_{\max,\,top} - C_w)\cdot e^{-k_c\cdot F_z\cdot\frac{\alpha}{V}\cdot\beta\cdot\beta_1\cdot h_{top}}\right]\right\}\times$$

$$\times\, e^{-\left(k_c\cdot F_z\cdot\frac{\alpha}{V}\cdot\beta\cdot\beta_1\cdot(h_k-h_m)+\lambda\cdot k_c\cdot(\alpha\cdot\beta+\xi)\cdot\beta_1\cdot F_z\cdot\frac{1}{V}\cdot h_m\right)},$$

$$C_z = C_0 - \left\{C_0 - \left[C_{\max,\,dysz} - (C_{\max,\,top} - C_w)\cdot e^{-k_c\cdot k_2\cdot h_{top}}\right]\right\}\times$$

$$\times\, e^{k_c\cdot k_2\,(h_k-h_m)+\lambda\cdot k_c\cdot\left(k_2+\frac{\gamma}{s}\cdot\frac{A}{d_z}\right)\cdot h_m}\Big],$$

where

$$C_{\max,\,dysz} = C_0 - \frac{k\cdot\alpha\cdot(1-\beta)\cdot\frac{1}{V}\cdot F_z}{k_1 + k_c\cdot\beta\cdot\beta_1\cdot\frac{1}{V}\cdot\alpha F_z}\cdot P_{0,o}$$

$$C_{\max,\,top} = C_0 - \frac{k_0\cdot\alpha\cdot(1-\beta)\cdot\frac{1}{V}\cdot F_z}{k_1 + k_c\cdot\beta\cdot\beta_1\cdot\frac{1}{V}\cdot\alpha\cdot F_z}\cdot P_{0,top}$$

C_z — carbon content in cast iron, %,
C_0 — carbon content in liquid cast iron in the state of thermodynamic equilibrium, %,
k_0 — constant reaction rate of carbon oxidation, % · m/hour. kg/m^2,
$P_{0.0}$ — partial pressure of the oxidant at the tuyere level, kg/m^2,
$P_{0.top}$ — partial pressure of the active oxidant in the melting zone, kg/m^2,
C_w — carbon content in the charge, %,
e — basis of the natural logarithms,
k_C — coefficient of the mass penetration, m/hour,
k_1 — dimensional constant, m^{-1},
F_z — the cross-section area of the cupola shaft, m^2,
V — metal volume passing through the cupola shaft in unit time, m^3/hour,
α — the relationship between the surface of drops and the shaft volume, m^2/m^3,
β — the part of the surface of drops by which they come into touch with the coke,
β_1 — the relationship between the interphase surface and the part of the surface of drops by which they come into touch with the coke,
h_{top} — the height of the melting zone position above the tuyere level, m,
h_k — the well depth, m,
h_m — the depth to which the well is filled up with metal, m,
ξ — the relationship between the metal surface contained in the well and its volume, m^2/m^3,

$$k_2 = F_z \cdot \frac{1}{V} \cdot \alpha \cdot \beta \cdot \beta_1$$

γ — specific weight of cast iron, kg/m^3,
s — cupola output, kg/m^2 · hour,
A — a constant,
λ — a constant,
d_e — a substitute diameter of piece of well coke, m.

Next it is that the formula given by W.W. Levi and N.G. Girshovitsh is a particular case of the formulas cited above.

In the last chapters of this paper a discussion concerning both of these formulas is performed. In conclusions the accordance of these formulas with the present obtained experimental material is stated.

EXPLANATION OF THE FIGURES

Fig. 1. — Diagram of the cupola, showing the decrease of oxygen concentration above the tuyère level.

Fig. 2. — Graph of the development of the carburization of the cast iron in the cupola.

Fig. 3. — Approximation of function $\frac{1}{X}(1 - e^{-Y})$ with the help of function e^{-X}.

Fig. 4. — Dependency of C on $C_w + f$ (Si, Mn, P, S) based on the 390 results of cast iron smelting, achieved in 10 foundries.

BIBLIOGRAFIE

1. PIWOWARSKY, E., LANGEBECK H., NIPPER H: Giesserei 17(1930), pag. 225/230, 275/280 325/360.
2. SIPP K., TOBIAS P.: STAHL u. Eisen 52(1932), pag. 662/664.
3. BERG P. P.: Litienoie delo (1935), nr. 7.
4. CZYZEWSKI M., KALATA C.: Zeszyty Naukowe AGH, Metalurgia i Odlewnictwo, Zeszyt nr. 1, pag. 87/102.
5. LOWY E. J.,: Iron Age (1922), pag. 337/338; Stahl u. Eisen 42 (1922), pag. 1781.
6. FUKLEV V. A.: Malouglerodistîi ciugun iz vagranki, Moskwa, Maşghiz 1950, pag. 100/106.
7. MARIENBACH L. M.: Intensifikaţia vagranocinogo proţessa, Moskwa, Maşghiz, 1954.
8. LEVI W. W.: Trans. Amer. Foundrym. Ass. 55/1947, pag. 626/632.
9. LEVI W. W.: Amer. Foundrym. 12/1947/ nr. 4, pag. 28/34.
10. MAL A.: Fonderie Belge /1950/, nr. 24, pag. 19/25.
11. LEONARD J.: Fonderie Belge (1955), nr. 2, pag. 16/28.
12. GHIRSOVICI N. G.: Ciugunnoie litio, Moskwa,Leningrad, Metallurgizdat, 1949.
13. PINSL. H.: Giesserei, 15/1928/, pag. 1292/1301.
14. EMMEL K.: Giesserei, 16/1929/, pag. 605/612.
15. KOPP H.: Giesserei, 29/1942/, pag. 237/243.
16. MARIENBACH L. M.: Kovkii ciugun. Moskwa, Maşghiz, 1954.
17. LORINSER P.: Giesserei 15/1928/, pag. 366.
18. ACHENBACH K.: Giesserei 24/1937/, pag. 493/494.
19. CZYZEWSKI M.: Prace Głównego Instytutu Metalurgii i Odelewnictwa, 2/1950, pag. 123/136.
20. RICHTER A., KOHNEN G., JACOBI P., Stahl und Eisen 76 (1958), pag. 284/291.
21. JUNGBLUTH H., KORSCHAN H.: Arch. Eisenhüttenwes. 12/1938/39/, pag. 167/173.
22. OBERHOFFER A. F.: Stahl. u. Eisen 77/1957, pag. 643/651.
23. SADAGURSKII L.: Technologhiceskie rezervî vagranocinogo proţessa, Moskva, Maşghiz, 1950.
24. PIWOWARSKY E., SCHMIDT H.: Giesserei, techn.-wissenschfat. Beihefte 6/8 (1952), pag. 261/271.
25. GORSKOW A.A.: Sbornik ,,Sovremennîi vagranocinîi proţess", Moskva, Maşghiz 1952.
26. LEVI L. I.: Kislorod v vagranocinoi plavke, Moskva, Maşghiz, 1954.
27. HRAPKOVSKII E. J.: Sbornik ,,Sovremiennîi vagranociznîi proţess", Moskva, Maşghiz, 1952.
28. SOBOL N. L.: Sbornik ,,Sovremiennîi vagranocinîi proţess", Moskva, Maşghiz, 1952.
29. KALPERS H.: Giesserei Praxis 72(1954), pag. 363/367.
30. KOOTZ TH., RELLERMEYER H.: Arch. Eisenhüttenwes. 26 (1955), pag. 1/8.
31. PATTERSON W.: Giesserei, 43(1956), pag. 486/497.
32. LEVI L. I.: Liteinoie proizvodstvo (1955), nr. 4, pag. 3/8.
33. SUCHARCIUK J. C., NIKOLAJCIK M. P.: Liteiinoie proizvodstvo (1954), nr. 1, pag. 30/33.
34. LEVI W. W.: Trans. Amer. Foundrym. Soc. 60 (1954), pag. 740/755.
35. LEVI W. W.: Foundry Trade Journ., 92 (1952), pag. 45/48.
36. VARGA F.: Freiberger Forschungs-Hefte, Reihe B., 1956 nr. 11 pag. 109/120.
37. HENON G.: La Fonte (1938) nr. 31, pag. 1131/1133.
38. MACKENZIE J. T.: Trans. Amer. Foundrym. Soc. 38/(1930), pag. 385/432.
39. STEINBERG A. M.: Litieinoie delo (1940), nr. 8/9, pag. 3/6.
40. NIPPER B. H., PIWOWARSKY E.: Giesserei 20/1933/ pag. 277/279.
41. BOWERS J. A. MACKENZIE J. T.: Trans. Amer. Foundrym. Ass. 45 (1937), pag. 293/319.
42. LEVI W. W.: Trans. Amer. Foundrym. Ass. 58/1950, pag. 1/19.
43. ZIEGLER R.: Giesserei 44 (1957), pag. 729/793.
44. SPEER G.: Giessereitechnik, 3 (1957), pag. 151/152.
45. SUCHANEK R.: Referat nr. 8, Miedzynarodowy Kongres Odlewniczy w Warszawie, 1938 r.
46. PIWOWARSKY E.: Hochwertiges Gusseisen, Springer Verlag 1942, pag. 862/864.
47. KRZESEWSKI R.: Referat nr. 28, Miedsynarodowy Kongres Odlewniczy Sztokholm 1957 r.
48. KRZESZEWSKI: Giesserei, techn.-wissenschaftl. Beihefte Heft 21/1958, pag. 1089/1096.
49. DORNHECKER K.: Stahl u. Eisen 41/1921/, pag. 1882/1889.
50. WILLIAMS C. C., SIMS C. W.: Stahl u. Eisen 42/1922/, pag. 1911.
51. RILEY R. V.: Foundry Trade Journ. 91/1951/, pag. 331/339 şi 368/372.

52. CZIKEL J., MIKETTA H.: Freiberger Forschungs-Hefte, Reihe B., Heft 3(1953) pag. 56/60.
53. KRZESZEWSKI R.: Prace Badawcze Instytutu Odlewnictwa 7(1958), pag. 175/198.
54. KRZESZEWSKI R.: Giesserei 46/1959, pag. 417/421.
55. BELDON A. W.: Trans. A.F.A. 22/1914; Stahl u. Eisen 36 (1914), pag. 360.
56. FLEMING D.: Inst. British Foundrym. (1953) Paper 1065.
57. JUNGBLUTH H.: Ref. Stahl. u. Eisen 64 (1944), pag. 572.
58. PIWOWARSKI E., Eyckler H.: Giesserei techn.-wissenschaftl. Beihefte, Heft 6/8 (1952), pag. 281/286.
59. FILIPPOW S. J.: Teoria proțessa obezuglerojivania stali, Moskwa, Maszgiz 1956.
60. THRING M. W.: The Science of Flames and Furnaces, London 1952, pag. 160/165.
61. NEUMAN F., SCHENK H., PATTERSON W.: Giesserei, techn.-wissenschaft, Beihefte, Heft 23 (1959), pag. 1217/1246.
62. BUZEK J.: Stahl u. Eisen 30 (1910), pag. 353/362, 567/575, 694/700.
63. BUZEK J.: În culegerea C. GEIGER, Handbuch der Eisen- und Stahlgiesserei, Berlin 1916, t. 2, pag. 444/463.

OBSERVAȚII ASUPRA UNOR VARIAȚII DE PROPRIETĂȚI FIZICE ALE FIERULUI ÎN TIMPUL ÎNCĂLZIRII

DE

OVIDIU BOLGIU, MARIA BOLGIU și TRAIAN NEGRESCU

În general, toate proprietățile fizice ale corpurilor variază cu temperatura. Dintre schimbările, mai mult sau mai puțin bruște, de valori numerice, ale proprietăților corpurilor solide, sînt unele care apar legate de transformări polimorfe. Curbele de variația anumitor proprietăți fizice prezintă însă, de foarte multe ori, și puncte singulare, care nu corespund unor transformări polimorfe. Așa este, de exemplu, punctul Curie, în variația proprietăților magnetice ale metalelor feromagnetice.

Tendința naturală, a minții omenești, de a pune fenomenele și proprietățile materiei în legătură cu aspectele geometrice distincte ale acesteia, a dus la corelarea multora dintre proprietățile mecanice — și, într-o oarecare măsură, și a celor fizice — cu existența unor faze, cu edificii cristalografice diferite.

Imposibilitatea de a interpreta unele fenomene și proprietăți la nivelul unor faze cristalografic distincte, a dus la necesitatea de a cerceta deosebirile prezentate de una și aceeași fază cristalografică, pe baza legăturilor interatomice și a consecințelor lor (rosturi între grăunți, poziții atomice vacante, dislocații, goluri electronice etc.), sau mergînd uneori chiar și mai adînc în schimbările suferite de însăși atomii, ca de exemplu schimbarea spinilor electronici la punctul Curie.

Asupra legăturii dintre transformările de ordin cristalografic, care intervin în timpul încălzirii, și dintre schimbările care au loc în atomul însuși, nu s-a insistat, în general.

Problema deosebirilor de configurație electronică, dintre diferitele varietăți alotropice, ale unuia și aceluiași metal, a fost pusă de L. Pauling [1], ale cărui ipoteze au fost în parte adoptate și în parte modificate de către W. Hume-Rothery, H.M. Irving și R.P.G. Williams [2].

Indiferent însă de deosebirile de vederi, care mai pot persista încă, rezultă că diferenţele dintre varietăţile alotropice derivă din configuraţiile benzilor hibride (*s*, *p*, *d*), în care se află electronii de legătură.

Carl Benediks [3] a conceput existenţa unor atomi de fier α şi de fier γ şi dizolvarea atomilor α în fierul γ, în intervalul dintre punctele critice A_2 şi A_3.

M. Bolgiu [4], studiind schimbările de ordin termic, care apar în ceea ce a numit „spectrul de temperatură" al fierului, insistă asupra faptului că unele dintre ele au un caracter atomic, fiind independente de aspectele cristalografice. Pe de-altă parte, O. Bolgiu [5], prezentînd fenomenele „endoelectrice", legate de electronii benzilor (*s*, *p*, *d*), arată că ele marchează net şi schimbările de ordin cristalografic.

O. Bolgiu şi A. Dumitrescu [6], comparînd curba de dilataţie a cuarţului cu diagrama de analiză termodiferenţială a acestuia, au arătat că punctelor termic singulare le corespund, în diagrama de dilataţie, nişte schimbări, care — în general — nu sînt legate de formarea unor varietăţi, polimorfe din punct de vedere cristalografic.

Lucrarea de faţă are scopul de a prezenta ansamblul schimbărilor pe care le suferă fierul, în timpul încălzirii, aşa cum apar ele din studiul curbelor de dilataţie, al „spectrelor de temperatură" [4] şi al „diagramelor endoelectrice" [5], obţinute prin încălzirea — limitată, în general, la 1000°C — a unui fier*) de puritate înaintată (99,98%Fe + 0,009% O).

Totodată, se vor examina — pe aceleaşi căi — şi schimbările pe care le suferă, la încălzire, oxizii de fier cuprinşi în cîteva specii mineralogice — wüstita, siderita, magnetita şi hematita — cu scopul de a pune în evidenţă anumite caracteristici care, prin faptul că le sînt comune şi lor şi fierului metalic, nu pot fi atribuite decît unor schimbări ale însăşi atomilor de fier.

În cele ce urmează, se vor prezenta, în primul rînd, observaţiile făcute asupra fierului metalic, deocamdată fără a intra în detaliile aspectelor structurale de care sînt legate, aceste chestiuni făcînd obiectul unor lucrări separate.

Cu una şi aceeaşi probă de fier de înaltă puritate, s-au trasat patru curbe de dilataţie, corespunzînd unor încălziri succesive în aer liber, fără a se căuta să se evite oxidările inerente condiţiilor de lucru. Diametrul iniţial al epruvetei a fost de 3,5 mm, lungimea ei de 22 mm; iar viteza de încălzire de 3°—4°C pe minut.

În cursul tuturor cercetărilor care stau la baza lucrării de faţă, determinările de temperatură s-au făcut cu o precizie de ± 5°C. Curbele de dilataţie au fost înregistrate optic şi sînt redate, micşorate de 1,34 ori faţă de înregistrări, în planşa I.

Examinînd curba de dilataţie *A*, din planşa I, se constată — în linii mari — că coeficientul de dilataţie al fierului de puritate înaintată prezintă numeroase schimbări. De asemenea, se observă în mod pregnant că — în

*) Autorii mulţumesc şi pe această cale prof. A. M. Samarin, conducătorul ştiinţific al Institutului de metalurgie „A. A. Baikov", al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., din Moscova, care le-a pus la dispoziţie fierul de puritatea indicată.

afară de contracția foarte importantă, care premerge trecerea fierului α în fier γ — mai intervin două variații sensibile ale mersului dilatației, dintre care una între 346 și 385°C ; iar cealaltă, în intervalul dintre 543 și 568°C. Aceasta din urmă constă dintr-o mare schimbare a coeficientului de dilatație, însoțită de o bruscă variație de volum, la 551°C.

Creșterea suferită de coeficientul de dilatație, în intervalul 346—385°C corespunde *punctului lui Sirovich* [7], [8], a cărui semnificație nu a fost încă precizată*).

Autorii nu au găsit semnalată nicăeri schimbarea — totuși de o vădită amploare — care intervine în dilatația fierului la 551°C.

O altă constatare importantă este aceea că micșorarea de volum, care corespunde trecerii fierului α în fier γ premerge apariția — la 910°C — a rețelei de cuburi cu fețe centrate, caracteristică acestuia din urmă. Pentru o viteză de încălzire de 3,5 °C/minut, acea micșorare de volum se manifestă, în curba de dilatație, printr-o schimbare de drum aproape abruptă.

Între 858 și 901°C, coeficientul de contracție variază în trepte ; iar peste 901°C, mai intervin schimbări remarcabile ale coeficientului de dilatație la 927, 936 și 948°C.

Curba de dilatație *A* (planșa I) se poate împărți, pe porțiuni largi, în mai multe intervale, cu caracteristice dilatometrice distincte, și în cadrul cărora se pot observa și alte schimbări, mai de detaliu. Intervalele mai largi sînt :

— Intervalul α_1, cuprins între 20 și 96°C, cu un coeficient mediu de dilatație constant, și cu mici variații ale acestuia la 38, 58 și 87°C.

— Intervalul α_2, cuprins între 100 și 225°C, cu un coeficient mediu de dilatație aproape constant și cu schimbări mai sensibile ale acestuia pe porțiunile 132—150°C și 195—215°C.

— Intervalul α_3 cuprins între 225 și 346°C, cu mai multe schimbări intermediare.

— Intervalul de tranziție α_{4S}, între 346 și 419°C, care cuprinde punctul lui Sirovich, marcat prin creșterea mai rapidă a dilatației între 369 și 385°C.

— Intervalul α_4, cuprins între 346 și 600°C, cu schimbări mai marcate la 455, 497, 522, 543 și 551°C. În ansamblul lui, acest interval reprezintă un salt important deasupra liniei, trasate întrerupt, în prelungirea dilatației medii din intervalul α_3. Saltul în chestiune se anulează la 600°C după ce, între timp, mai intervine o schimbare importantă la 551°C.

— Intervalul de tranziție α_{4F}, cuprins între 522 și 600°C, cu saltul de dilatație de la 551°C.

— Intervalul α_5, cuprins între 600 și 684°C, cu schimbări de-o parte și de alta a unei linii medii, cu cel mai mic coeficient de dilatație din tot domeniul studiat.

— Intervalul α_6, cuprins între 684 și 799°C, în care intervine o micșorare a coeficientului de dilatație, între 719 și 773°C, urmată de o creștere a

*) Autorii țin să mulțumească și pe această cale profesorului Nello Collari, de la Universitatea din Cagliari (Italia), care le-a pus la dispoziție lucrările profesorului Sirovich.

lui, între 773 şi 799°C. În acest interval α_6, se incadrează, pe porţiunea 719—799°C, transformarea magnetică a fierului α.

— Intervalul α_7. Peste 799°C, coeficientul de dilataţie se micşorează progresiv pînă la 858°C, unde începe contracţia premergătoare transformării $\alpha \rightarrow \gamma$.

— Intervalul $\alpha_{7-\gamma}$, cuprins între 858 şi 910°C, şi în cadrul căruia intervine micşorarea de volum necesară trecerii, la 910°, în fier γ.

— Intervalul γ_1, cuprins între 910 şi 948°C, şi în care intervin unele schimbări, de atribuit unei recristalizări a fierului γ. Temperatura de 948° pare a fi echivalentă punctului *b*, al lui D. K. Cernov [13] din cazul oţelurilor.

— Intervalul γ_2, care începe de la 948° şi în care dilataţia prezintă un caracter diferit de cea din intervalele anterioare.

Deşi unele dintre limitele acestor intervale pot fi socotite oarecum arbitrare, totuşi caracterele lor geometrice prezintă deosebiri incontestabile. În această situaţie, se pune problema cauzelor de ordin fizic care determină diferenţele constatate şi, alături de ea, aceea a interesului practic pe care-l pot prezenta ele, în legătură cu proprietăţile mecanice şi cu tratamentele termice ale produselor metalurgice fieroase. Lucrarea de faţă, împreună cu altele în curs, au drept scop să aducă unele contribuţii la lămurirea acestor probleme.

Comparînd curba de dilataţie a fierului de la prima încălzire (*A*. pl. I) cu spectrul de temperatură (pl. II), al aceluiaşi fier (99,98%Fe + + 0,009%O) se constată o corespondenţă, aproape fără excepţie, între punctele singulare ale ambelor diagrame, abaterile unora faţă de celelalte fiind în limitele erorilor de citirea temperaturilor.

Aceasta arată că schimbărilor de dilataţie le corespund nişte schimbări de natură termică, pe care le suferă fierul şi care sînt datorite unor variaţii de energie internă, ori de căldură specifică, sau şi unora şi celorlalte, în acelaşi timp.

Cele nouă zone, delimitate pe curba de dilataţie, îşi au şi ele echivalentele lor, în spectrul de temperatură.

Extinzînd aceeaşi comparaţie şi la diagrama „endoelectrică" [5], din planşa III, — trasată pe acelaşi fier, dar cu o viteză de încălzire mai mare (5°—7°C/minut) — se constată şi acolo existenţa unor puncte singulare, care corespund, în general, celor din curbele de dilataţie şi din spectrele de temperatură. De altfel, aceeaşi corespondenţă se extinde şi la punctele singulare, pe care le prezintă diagrama endoelectrică (pl. IV) a unei epruvete de fier electrolitic*) de puritate mai puţin înaintată (cca. 99,96%Fe), cu diferite impurităţi, indicate în explicaţia planşei IV. Această diagramă a fost trasată cu o viteză de încălzire de 4—4,7°C/minut.

De subliniat este faptul că, pînă la 790°C, curentul electric are un anumit sens — considerat de autori, în mod arbitrar, ca pozitiv — pentru ca deasupra acelei temperaturi să sufere o inversare. Această schimbare de

*) Autorii mulţumesc şi pe această cale prof. T. Rosenquist, de la Şcoala Tehnică Superioară a Norvegiei (N.T.H.) din Trondheim, pentru materialul respectiv, provenit de la uzinele din Orkla.

sens are loc la o temperatură care coincide, în mod satisfăcător, cu aceea a punctului Curie.

Curentul endoelectric este pozitiv — şi cu cele mai mari valori — în intervalul 346°—680°C, adică tocmai acolo unde şi dilataţia prezintă o deviere pozitivă, faţă cu o curbă, care ar racorda cele două intervale cu dilataţii mai uniforme, de sub 346°C şi de peste 684°C.

Curbele dilatometrice B, C, D (planşa I) au fost obţinute succesiv, prin încălziri repetate, ale aceleeaşi epruvete de fier, în aer liber. În timpul lor, fierul a absorbit în special oxigen şi a putut suferi unele schimbări fizice ireversibile, din care cauză dilatările lui au fost diferite, de la o experienţă la alta.

Se constată astfel, în primul rînd, că anomalia de la punctul lui Sirovich (369°—385°C) se atenuează progresiv, deplasîndu-se în acelaşi timp spre temperaturi din ce în ce mai joase.

De asemenea, noul punct singular, remarcat de autori în preajma temperaturii de 551°C, trece şi el treptat într-o simplă micşorare de coeficient de dilataţie, coborînd progresiv către 500°.

Tot aşa, micşorarea pe care o suferă coeficientul de dilataţie pe la 719°C, se accentuează din ce în ce, deplasîndu-se totodată către 680°C.

În acelaşi timp, schimbarea suferită de fierul de puritate înaintată, la 799°C, îşi modifică de două ori caracterul, trecînd mai întîi de la o micşorare la o mărire şi apoi din nou la o micşorare a coeficientului de dilataţie.

În ceea ce priveşte anomalia de dilataţie de la 96°C, este de observat că şi ea se menţine de la o încălzire în aer la alta, însă coborînd din ce în ce mai jos, ca şi toate celelalte.

Trebuie spus, în sfîrşit, că stabilirea unor alte paralelisme, între punctele singulare, mai de detaliu, ale diagramelor de dilataţie, nu s-ar putea face decît cu oarecare incertitudine.

Începutul contracţiei rapide, corespunzătoare transformării $\alpha \rightarrow \gamma$ se deplasează de la 858° la 889° şi după aceea la 897°C, în timp ce sfîrşitul ei se ridică de la 901° la 948°, pentru a coborî apoi la 910°. La prima încălzire, transformarea alotropică $\alpha \rightarrow \gamma$ este precedată de o micşorare de volum în fază α. La a treia încălzire, ea este precedată şi urmată de micşorări de volum, pentru ca la a patra încălzire să se revină iarăşi la o situaţie analogă cu cea de la prima încălzire*).

Asemenea schimbări de volum, în domeniul de stabilitate al uneia şi aceleeaşi varietăţi alotropice, înainte de transformarea acesteia într-o alta, au fost semnalate de către P. Chévenard şi A. Portevin [9] pentru unele specii minerale. C. Benedicks le consideră [3] ca probabile şi pentru fierul metalic.

Demn de remarcat este faptul că, în cazul transformării alotropice $\alpha \rightarrow \gamma$ a fierului, micşorarea de volum variază de la o încălzire la alta, şi că amploarea ei diferă net de mărirea de volum care-i corespunde în timpul răcirii (figura D, pl. I). Aceste variaţii nu pot fi atribuite, în nici un caz, unor modificări corespunzătoare ale parametrilor reţelelor, ci trebuie

*) În timpul celei de-a doua încălziri, un defect, intervenit în sistemul optic, a necesitat oprirea încălzirii la 725°C.

puse mai degrabă pe seama unor variaţii de volum la rosturile grăunţilor cristalini, în legătură mai ales cu absorbţia de oxigen din aer.

Pentru a verifica dacă punctele singulare, constatate ca fiind concordante în cele trei genuri de diagrame trasate pentru fierul de puritate înaintată, sînt în legătură numai cu structurile cristaline, sau cu însuşi atomul de fier, s-au trasat, prin cele trei metode, în condiţii similare celor din cazul fierului, curbe de acelaşi fel, pe epruvete de siderită, de wüstită, de magnetită şi de hematită.

S-au luat în considerare aceşti compuşi oxigenaţi ai fierului, pentru faptul că, oxigenul neprezentînd variaţii de valenţă, s-a socotit ca improbabile orice schimbări imprevizibile ale forţelor de legătură dintre atomii săi şi aceia ai fierului, şi deci implicit orice schimbări ale coeficienţilor de dilatare, în legătură cu ele. În aceste condiţii,coeficienţii de dilataţie ai compuşilor studiaţi n-ar putea să varieze, în principiu, decît fie de pe urma unor schimbări ale numărului electronilor de legare ai fierului, fie din cauza ansamblului fenomenelor de vibraţie termică ale atomilor de cele două specii. Din punct de vedere termic, era de aşteptat o contribuţie mai manifestă a atomilor de fier.

Pe de altă parte, era de prevăzut ca diagramele endoelectrice să fie profund influenţate de numărul mare de electroni ai fierului, din învelişurile (s, p, d).

Din examinarea diagramelor referitoare la siderită (fig. 1—3 pl. V) şi la wüstita rezultată din disocierea în vid a acesteia (fig. 4. pl. V), apare clară identitatea — în limita erorilor de măsurare — a temperaturilor la care intervine aproape totalitatea punctelor singulare, atît în cazul acestor substanţe, cît şi în acela al fierului de puritate înaintată.

Este dela sine înţeles că aspectele diagramelor trebuie să fie diferite, atît din cauza deosebirilor dintre structurile cristaline, cît şi din cauza ionilor O^{2-}, a căror prezenţă influenţează, atît amplitudinile, cît şi sensul fenomenelor.

Punctele singulare rămîn însă la aceleaşi temperaturi, fiind determinate în genere de nivelele energetice ale atomilor de fier, nivele energetice care condiţionează şi configuraţia lor electronică, în stare de ioni, legaţi în reţelele materialelor studiate. Schimbările configuraţiilor electronice se reflectă direct în diagramele endoelectrice.

Ceea ce interesează, pînă în cele din urmă, în legătură cu obiectul prezentei lucrări, este însă constatarea, deosebit de interesantă, că punctele singulare ale curbelor fierului se regăsesc pe acelea ale compuşilor lui cu oxigenul.

În adevăr, acelaşi paralelism se poate extinde şi la punctele remarcabile ale diagramelor, de cele trei genuri menţionate, obţinute în cazul magnetitei (fig. 1 şi 2 planşa VI şi planşa VII).

Curbe de acelaşi fel au fost trasate şi pentru un monocristal de hematită de Hîrghita (planşele VIII, IX şi X), pus la dispoziţie de profesorul Nicolae Petrulian, de la Institutul de petrol, gaze şi geologie din Bucureşti. Punctele lor singulare prezintă aceeaşi remarcabilă concordanţă, atît între ele, cît şi cu acelea ale fierului de înaltă puritate, şi ale celorlalte specii

minerale studiate. De remarcat însă că, din cauza dimensiunilor foarte reduse ale cristalelor de hematită, a fost necesară utilizarea sensibilității maxime a galvanometrului.

Este de reamintit, cu această ocazie, faptul că, la trasarea, atît a spectrelor de temperatură, cît și a diagramelor endoelectrice, intensitatea curentului crește odată cu masa epruvetei și cu viteza de încălzire. De menționat, de asemenea, faptul că, din cauza dimensiilor reduse ale eșantioanelor de hematită și de fier disponibile, nu se pot face decît comparații calitative cu amplitudinile înregistrărilor privitoare la celelalte materiale.

Constatările generale, enunțate în cele de mai sus, pot fi însă urmărite, mai în detaliu, pe diagrame, cu mai multă ușurință decît formularea în cuvinte a tuturor amănuntelor ce se pot constata. Ele vor fi de altfel examinate mai de-aproape în memoriile viitoare.

Ca o primă concluzie a celor ce preced, se impune însă aceea că *schimbările, constatate pe baza celor trei genuri de diagrame studiate sînt, în aproape totalitatea lor, datorite unor schimbări corespunzătoare în structura atomului de fier.* Punctele singulare, prin care se manifestă, corespund unor salturi în nivelele de *energie ale atomului de fier*, respectiv unor configurații electronice distincte, în benzile hibridizate (s, p, d).

Pe de-altă parte, aceleași constatări arată că *transformarea alotropică* $\alpha \rightarrow \gamma$, *a fierului, este datorită unor schimbări, pe care le suferă atomul de fier și care au, drept consecință de ordin cristalografic, trecerea rețelei cubice centrate în spațiu în cea cubică cu fețe centrate.*

Alte schimbări energetice — respectiv electronice — ale atomilor de fier, nu duc la forme alotropice, cu noi edificii cristaline, ci numai la modificări în cadrul uneia și aceleiași varietăți polimorfe. Natura transformărilor de acest fel este lămurită în parte pentru transformarea de la punctul Curie. Rămîn însă neexplicate deocamdată schimbările de la punctul lui Sirovich, cele din întregul domeniu α nemagnetic, intervalele α_1, α_2 ... $\alpha_{7-\gamma}$ și γ_1 și γ_2, semnalate în prezentul memoriu, precum și — mergînd mai departe — toate punctele singulare, care apar în diagramele de variație ale proprietăților fizice și mecanice. Evident, problemele care se pun pentru fier se pun și pentru celelalte metale, aliaje metalice și chiar nemetale.

Înainte de a încerca o lămurire a mecanismului schimbărilor ilustrate pentru fier, sînt însă de pus în evidență anumite caracteristici, pe care le prezintă comportarea mineralelor de fier studiate, cu o analiză asupra proprietăților și fenomenelor cunoscute, care corespund unora dintre punctele de singularitate, reperate pe diagramele privitoare la fierul de puritate înaintată.

Astfel, pentru a putea înregistra curba de dilatație a sideritei, în așa mod încît, pe toată întinderea ei, să se păstreze, între scara dilatațiilor și aceea a temperaturilor, un raport care să pună în evidență, în mod convenabil, variațiile coeficienților de dilatație, s-a făcut uz de o probă de numai 14 mm lungime, amplificarea dilatațiilor fiind totodată de două ori mai mică decît în toate celelalte diagrame.

Pe curba respectivă, pl. V fig. 1 punctele singulare sensibile se plasează în mod similar cu ale fierului de înaltă puritate (fig. 1 planșa I). Se remarcă în mod mai deosebit faptul că, la 215°C, intervine o schimbare a

coeficientului de dilataţie, cu mult mai mare decît cea din cazul fierului de înaltă puritate şi de sens contrar ei : mărire la siderită şi micşorare la fier.

O altă asemenea inversare a mersului dilataţiei sideritei, faţă de cazul fierului, se mai constată şi în domeniul punctului Sirovich (347°—360°C).

Inversări de acelaşi fel mai intervin, de altfel, în curbele hematitei (pl. VIII) şi wüstitei (fig. 3 pl. VI).

Deasupra temperaturii de 427°C, coeficienţii de dilataţie (pl. V fig. 1) scad treptat, astfel încît între 480° şi 515°C dilataţia devine nulă; iar între 515° şi 572° intervine o puternică contracţie, care corespunde eliminării rapide a bioxidului de carbon.

Între 547° şi 553° intervine, în curba respectivă, aceeaşi schimbare remarcabilă pe care o prezintă şi curba de dilataţie a fierului la 551°. Interesant este însă faptul că, în loc să se manifeste, ca şi acolo, sub forma unei contracţii — şi deci să amplifice contracţia ce însoţeşte disocierea sideritei — ea reduce amploarea acesteia, prezentînd astfel caracterul unei dilatări. Acelaşi lucru, adică tot o schimbare de sens, se observă de altfel şi la punctul corespunzător, din curba de dilataţie a hematitei (planşa VIII).

Asemenea schimbări de sens, faţă de situaţia din cazul fierului pur (figura A. planşa I), se mai constată peste 651°C, în cazul hematitei (planşa VIII), peste 657° în cazul magnetitei (figura 2. planşa VI) şi peste 663° în cazul wüstitei.

Inversiuni analoge se mai observă şi cu ocazia încălzirilor repetate, în cazul fierului pur. O interpretare a lor, şi a celor care se mai constată şi în alte puncte, se va încerca ceva mai departe.

Demn de o subliniere specială este faptul că disocierea sideritei se plasează în domeniul schimbării pe care o suferă fierul între 552° şi 568°C, şi în perfectă concordanţă cu temperatura eutecticului sistemului Fe-O, temperatură la care magnetita, în prezenţa fierului metalic, trece în wüstită [10].

Este interesant de remarcat, în trecere, că punctul singular de la circa 551°C corespunde şi multor alte fapte de observaţie — după părerea autorilor, încă insuficient interpretate pînă în prezent — cu privire la proprietăţile oţelurilor şi la comportările lor cu ocazia diverselor tratamente termice. O observaţie asemănătoare este de altfel de făcut cu privire la punctul lui Sirovich.

Deasupra temperaturii de 578°C, se poate considera că siderita trece total în wüstită, dacă încălzirea se face în aer.

În această ordine de idei, una dintre probele de siderită trecute în wüstită, prin încălzire şi răcire în vid, a fost încălzită din nou în aer, trasîndu-se cu ajutorul ei o curbă de dilataţie (fig. 3 pl. VI).

Şi în acest caz, ca şi în toate celelalte, între diagramele endoelectrice şi spectrale de temperatură, trasate cu încălzire în vid, pe de-o parte şi pe de altă parte curbele de dilataţie, la care încălzirea s-a făcut în aer, se constată, o concordanţă a temperaturilor punctelor singulare.

În diagrama endoelectrică a sideritei (fig. 2 *b*. planşa V), apare un curent electric măsurabil, pentru o sensibilitate a galvanometrului de $1{,}32 \times 10^{-9}$ Amp/mm, la temperaturile imediat mai înalte de 362°C, adică în domeniul punctului lui Sirovich.

Deasupra temperaturii de 577°C — la care trecerea sideritei în wüstită este totală — curentul endoelectric (fig. 2*a* pl. V) suferă o serie de variații strînse care, în cazul încălzirii în aer, corespund trecerii wüstitei în magnetită și apoi în hematită. Comparînd diagrama endoelectrică, mai sus menționată, cu curba de dilatație a wüstitei încălzite în aer (fig. 3 pl. V), se constată un paralelism perfect între oscilațiile curentului endoelectric și singularitățile diagramei de dilatație. Pe de altă parte, același paralelism se poate extinde și la spectrul de temperatură al wüstitei, înregistrat între 160° și 1000°C, precum și, în ultimă analiză, la determinările făcute asupra fierului.

Cele arătate duc la concluzia că, cu ocazia încălzirii în aer, trecerea wüstitei în magnetită și a acesteia în hematită nu pot fi determinate de cît de schimbări, pe care le suferă însăși atomii de fier.

În desenul (fig. 2 pl. V), care redă diagrama endoelectrică a sideritei și apoi a wüstitei, s-au atribuit semnele + și — celor două sensuri ale deviațiilor, în așa mod încît să prezinte un paralelism de aspect față de curba de dilatație a sideritei și de diagrama endoelectrică a fierului (planșele III și IV), pe porțiunea în care se trece în domeniul γ. Prin analogie, s-a adoptat același mod de așezare și pentru diagramele endoelectrice ale magnetitei și hematitei. Insistăm însă asupra faptului că această procedare este arbitrară și cauzată de faptul că nu se poate vorbi de curenți endoelectrici pozitivi sau negativi.

În ceea ce privește intensitatea acestor curenți, este de remarcat că, pentru fiece temperatură în parte, maximele lor au valori cu mult mai mari, pentru compușii oxigenați ai fierului, decît pentru fierul însuși. În această privință, nu se pot face însă decît numai aprecieri calitative, pentru că probele pe baza cărora s-au trasat diversele diagrame au avut mase diferite, după materialele disponibile.

Se poate preciza însă că intensitatea curenților endoelectrici, nulă sau neglijabilă, în cazul sideritei încă nedisociate, crește rapid cu ocazia disocierii, ajungînd să depășească în mod apreciabil maximele, în valoare absolută, din cazul fierului de înaltă puritate.

În cazul wüstitei, curenții endoelectrici ajung la valori de peste zece ori mai mari decît pentru fier ; iar la magnetită valorile lor le depășesc pe ale acestora din urmă de peste 70 ori.

În cazul hematitei, din cauza masei — în mod fortuit, foarte mici — a fragmentului de monocristal cu care s-a lucrat, nu se poate afirma decît că valorile curenților endoelectrici sînt de același ordin de mărime cu ale celor din cazul magnetitei.

Punctul de transformare magnetică al hematitei — cunoscut a fi la 678°C — apare ca un punct singular, pe toate diagramele endoelectrice și anume la 678°C pentru wüstită, la 679°C pentru magnetită, la 679°C pentru hematită și la 680°C pentru fierul de înaltă puritate.

Faptul că, în cazul fierului, curentul endoelectric suferă o schimbare de sens, la o temperatură apropiată de punctul Curie al acestui metal, alături de acela că, la fier și la oxizii săi, curentul endoelectric suferă variații bruște la punctul corespunzător transformării magnetice a hematitei,

denotă existenţa unei corelaţii între electronii care dau naştere curenţilor endoelectrici şi între cei de care depinde magnetismul.

În spectrele de temperatură ale unora dintre oxizii fierului, se observă, pe anumite intervale, cîte o inversiune termică faţă de situaţia din cazul fierului metalic. Cu alte cuvinte, porţiuni care, în spectrul de temperatură al wüstitei de exemplu, prezintă un caracter endoterm — ca, de pildă, 568°—630°C şi 900°—933°C — corespund la fier unor porţiuni cu caracter exoterm. Inversiunile de acest fel nu constituie însă regula generală pentrucă, pe multe alte intervale, sensul fenomenelor termice rămîne acelaşi pe toate spectrele de temperatură.

Ceva mai mult, bucla dintre 719° şi 781°C, din spectrul de temperatură al wüstitei, prezintă o remarcabilă identitate de aspect termic cu cea care corespunde eutectoidului şi transformării magnetice, în spectrele de temperatură ale oţelurilor. O discuţie mai de amănunt asupra diagramelor, obţinute cu diferitele specii de oxizi de fier mai sus menţionate, ar depăşi cadrul prezentei lucrări, al cărui scop este acela de a lămuri problemele legate direct de fierul metalic.

Cele ce preced stabilesc pe deplin existenţa unui mare număr de schimbări, care intervin în atomul de fier, legat în diferite moduri, în reţelele cristaline ale fierului metalic şi ale compuşilor lui cu oxigenul, şi care se manifestă prin schimbări de coeficienţi de dilataţie, prin variaţii ale curenţilor endoelectrici, prin modificări, de natură termică, vizibile în spectrele de temperatură, şi probabil prin variaţii ale multor altor proprietăţi fizice şi mecanice. Transformarea alotropică $\alpha \rightarrow \gamma$, a fierului, nu este aşadar decît manifestarea cristalografică a unora dintre schimbările atomice de acest gen. Este mai mult decît probabil că acelaşi fel de schimbări — şi cu consecinţe asemănătoare — trebuie să intervină şi în cazul atomilor de elemente altele decît fierul.

Este astăzi acceptată opinia că, cu cît forţele interatomice de legătură, dintr-un edificiu cristalin, sînt mai mari, cu atît coeficientul de dilataţie al acestuia este mai mic [12]. De aci decurge concluzia că variaţiile, pe care le suferă coeficienţii de dilataţie ai fierului metalic, sînt determinate de variaţii corespunzătoare ale forţelor interatomice de legătură. Pe de altă parte, variaţia — în genere, în salturi — a coefcienţilor de dilataţie arată că şi variaţiile forţelor de legătură dintre atomi se fac tot în salturi.

Dar, în cazul metalelor, aceste forţe sînt determinate de numărul electronilor, pe care fiece atom îi are angajaţi în legături metalice, de tip covalent rezonante [12]. Prin urmare, în momentul în care intervine un salt de valoare al coeficientului de dilataţie, trebuie să se producă şi un salt al numărului electronilor angajaţi în legăturile de acest tip. Această schimbare de număr de electroni nu trebuie înţeleasă ca fiind suferită de toţi atomii, ci limitată — în sensul vederilor lui L. Pauling [1] — la schimbări de configuraţie electronică, a unei anumite proporţii din numărul total de atomi. O situaţie corespunzătoare unui salt masiv este cea din exemplul, dat de L. Pauling, cu privire la trecerea cositorului alb în cositor cenuşiu. Salturile de acest fel sînt determinate de necesitatea de a se realiza configuraţii electronice şi aranjamente atomice cu energie liberă minimă, care

să corespundă nivelului energetic al tuturor atomilor, din momentul respectiv, ținînd seama și de interacțiunile cu agitația termică.

Din aceste considerente, se poate deduce concluzia că, în cazul fierului — și probabil, cel puțin la toate metalele de tranziție — „valența metalică" variază, în funcție de temperatură, într-un mod asemănător celui pe care W. Hume-Rothery [12] îl consideră pentru variațiile în funcție de compoziție, atunci cînd afirmă că „În măsura în care conceptia de valență își găsește o justificare, în cazul cristalelor metalelor de tranziție și al aliajelor lor, valența unui metal de tranziție, în genere, nu este o constantă care să poată fi aplicabilă tuturor aliajelor, astfel încît, chiar într-unul și același sistem de aliaje, valența metalului de tranziție poate varia odată cu compoziția"*).

În lumina celor ce preced, transformarea alotropică $\alpha \rightarrow \gamma$ a fierului apare ca un fenomen legat de schimbări de „valență metalică", suferite de însuși atomul de fier. În cazul schimbărilor polimorfe, fenomenul apare clar, prin faptul că îmbracă unele aspecte geometrice, adică noi rețele și noi coordinanțe. Nu tot așa stau lucrurile însă și cu schimbările care intervin în intervalul de temperatură al uneia și aceleeași varietăți alotropice, pentru care trebuie căutată o imagină geometrică.

În această privință, după părerea autorilor, singura interpretare posibilă este legată de variația în salturi — dictate de nivelul energetic al atomilor — a numărului de „neregularități structurale," salturile intervenind în așa mod încît să dea loc unei schimbări de configurație electronică, pentru o anumită proporție din numărul total de atomi. Termenul de „neregularități structurale" se referă aci la ansamblul format de pozițiile atomice vacante, de dislocații, de subrosturile structurilor în mozaic și chiar de rosturile intergranulare.

Ansamblul acestor neregularități poate varia în funcție de „biografia" materialului, de impuritățile lui etc. Totuși, temperaturile, la care intervin salturi ale valorilor forțelor interatomice de legătură, sînt dictate numai de nivelele energetice la care se găsesc atomii în momentul respectiv. În consecință, valorile coeficienților de dilatație pot varia și ele în funcție de biografia materialului și de impurități. Cu alte cuvinte, însăși proporția atomilor cu configurație schimbată, corespunzătoare fiecărui salt, poate varia și ea în funcție de aceiași parametri. Ceea ce rămîne constant este însă poziția salturilor, în raport cu nivelele energetice ale atomilor, incluzînd aci și stările de agitație termică.

Nivelele energetice ale atomilor depind însă și ele, nu numai de temperatură, ci și de biografia și de impuritățile materialului din care fac parte. Prin urmare, unul și același nivel energetic se poate realiza la niște temperaturi, funcție și ele de aceiași parametri. Aceștia sînt așadar factorii care determină deplasarea, mai mult sau mai puțin accentuată, a temperaturilor la care apar punctele singulare, corespunzătoare schimbărilor suferite de către atomul de fier. Acele temperaturi își păstrează

*) — „In so far as the concept of valency is justified in the crystals of transition metals and alloys, the valency of a transition metal is in general not a constant which can be applied to all alloys, and even in a given alloy system the valency of the transition metal may vary with the composition".

însă, în toate împrejurările, una şi aceeaşi ordine de succesiune, fiecare din ele rămînînd fixă şi bine determinată, pentru unul şi acelaşi nivel energetic al atomului respectiv.

Pe de altă parte, după cum s-a arătat mai înainte, pentru toate mineralele de fier studiate, punctele singulare se plasează, în genere, la aceleaşi temperaturi ca şi pentru fier. Aceasta arată că atomii de oxigen ai oxizilor, odată distribuiţi în diferitele poziţii atomice stabile ale unei reţele cristaline, nu mai dau loc la variaţii sensibile ale corelaţiei dintre nivelele energetice şi temperaturi, şi deci nu mai provoacă deplasări ale punctelor la care intervin diversele schimbări.

Din acest punct de vedere, curbele din planşa I arată că influenţa unor mici cantităţi de oxigen, absorbit de fier, în timpul încălzirilor lui succesive în aer, este cu mult mai marcată, şi aceasta, după toate aparenţele, din cauza neuniformităţii modului în care atomii de oxigen sînt distribuiţi în reţea.

În textul de mai sus, s-a făcut uz de expresia „număr de neregularităţi structurale" pentru a desemna numărul atomilor ale căror aşezări sînt geometric diferite de motivul general al reţelei. Aceştia trebuie aşadar să aibă configuraţii electronice noi, determinînd astfel existenţa unor forţe de legătură diferite.

Temperaturile — respectiv punctele singulare — la care, într-un anumit material, intervin salturi de mai mare amploare ale „numărului de neregularităţi", sînt puncte în care se pot produce precipitări, ori dizolvări, sau pot interveni variaţii importante de proprietăţi fizice şi mecanice. Punctele de acest fel pot juca un rol important în tratamentele termice, după cum pot marca şi schimbări de dimensiuni, ori de habitus cristalin, ale varietăţii alotropice în domeniul de stabilitate al căreia intervin schimbările la care se referă.

Procesele de deformare şi cele de călire pot duce şi ele la stări, în care corelaţiile dintre nivelele energetice ale atomilor şi temperaturi să fie alterate într-o măsură mai mare sau mai mică, putînd provoca astfel deplasări ale temperaturilor punctelor singulare.

Intervalele de temperatură α_1, α_2 .... $\alpha_{7-\gamma}$, din domeniul varietăţii alotropice α a fierului, care au fost apreciate ca fiind îndeajuns de bine conturate, au valoarea unor intervale în care numărul de „neregularităţi structurale" nu suferă salturi prea marcate. La baza acestei constatări stă, bineînţeles, absenţa unor salturi energetice importante în stările atomilor de fier. Situaţia este desigur similară şi pentru intervalele γ_1, γ_2, ... din domeniul fierului γ.

Examinînd curba de dilataţie a fierului de puritate înaintată (fig. A pl. I) în lumina celor ce preced, se constată că intervalele α_1, α_2 etc. şi γ_1, γ_2, diferă între ele prin forţele interatomice de legătură. Ar fi prin urmare de aşteptat ca, în fiecare din aceste domenii, proprietăţile fizice şi mecanice ale fierului să păstreze valori constante, însă evident cu excepţia porţiunilor terminale ale intervalelor, unde salturile sînt mai mari. Faptul că acest lucru nu se realizează practic trebuie atribuit slăbirii progresive a legăturilor interatomice, de pe urma creşterii — practic proporţională cu temperatura — a amplitudinii vibraţiilor termice.

Mărirea sensibilă a „numărului de neregularităţi", pe care o provoacă încălzirile deasupra punctului lui Sirovich (346°—385°C), constituie aşadar un factor defavorabil proprietăţilor de rezistenţă ale produselor siderurgice, lucru confirmat prin datele cuprinse într-un număr imens de lucrări experimentale, publicate pînă la ora actuală.

Este de prevăzut ca intervalul, cuprins între punctul lui Sirovich şi punctul nou, de la 551°C, să corespundă unor fenomene de fragilitate. În cazul oţelului însă, limitele lui ar putea suferi oarecare deplasări, din cauza prezenţei carbonului şi a eventualelor elemente de aliere. Această previziune se suprapune de altfel unora dintre datele cunoscute.

Conform celor deja menţionate anterior, punctul lui Sirovich poate favoriza fenomenele de precipitare, lucru confirmat de precipitările de carbură de fier, care intervin, în cursul tratamentelor de revenire, la temperaturi cuprinse între 350° şi 400°C.

Încălzirile peste 551°—568°C pot aduce îmbunătăţiri de proprietăţi mecanice, printr-o scădere a „numărului de neregularităţi", lucru confirmat de multe din datele experimentale existente la ora actuală.

Exemplele de mai sus nu au însă un caracter limitativ, în sensul că, după părerea autorilor, printre punctele de schimbare semnalate în cuprinsul prezentei lucrări, mai sînt şi altele, cărora li se pot găsi, în bogata literatură existentă, legături directe cu fenomene de interes practic.

Autorii consideră că este necesar ca, prin lucrări experimentale viitoare, să se caute a se stabili diferitele corelaţii, pe care punctele singulare trebuie să le aibă cu fenomenele de bază ale tratamentelor termice, ca de altfel şi cu variaţiile de proprietăţi mecanice.

Pe lîngă cele de mai sus, este de subliniat şi faptul că, pe baza celor discutate, intervalele de deasupra punctului important de schimbare de la 551°C apar ca corespunzînd celor mai puternice legături interatomice, şi deci celor mai mari „valenţe metalice", ale fierului. La prima vedere, această concluzie pare a fi în contradicţie cu faptul cunoscut că, deasupra temperaturii de 560°, intervine domeniul de stabilitate al wüstitei, în care fierul are cea mai mică „valenţă ionică", fiind bivalent.

În realitate însă, contradicţia nu este decît aparentă, pentru că, cu cît o legătură metalică este mai puternică, cu atît mai greu va fi desfăcută şi înlocuită cu una ionică. Nu numai atît, dar însăşi reţeaua cristalină a wüstitei [10] arată probabilitatea ca legătura de „valenţă metalică" să fie în parte păstrată şi anume între atomii de fier ionizaţi, de-a lungul diagonalelor de feţe ale cuburilor cu feţe centrate.

O situaţie similară se întîlneşte de altfel şi în cazul magnetitei. De asemenea, hematita conţine şi ea atomi de fier ionizaţi care, nefiind separaţi prin intercalări de ioni O^{2-}, se găsesc în situaţia de a forma legături de tip metalic.

În sfîrşit, inversiunile semnalate cu privire la sensul de variaţie al coeficienţilor de dilataţie — pe de-o parte de la fierul de înaltă puritate, la oxizi, şi pe de altă parte între diferitele trepte de oxidare ale fierului — se pot explica prin antagonismul dintre legăturile metalice şi cele ionice. Cu ocazia trecerii printr-un punct singular, sensul în care variază suma

tuturor forţelor de legătură — „metalică" + „ionică" — dintr-un oxid al fierului, poate fi aşadar opus aceluia în care variază forţele de legare din fierul metalic, la trecerea acestuia prin acelaşi punct singular.

Inversiunile termice îşi găsesc şi ele explicaţia în acelaşi fenomen. De altfel, tot păstrării unora dintre legăturile metalice sînt de atribuit şi însuşirile cu caracter metalic (luciu etc.), pe care le prezintă uneori oxizii fierului.

Institutul politehnic, Bucureşti *Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R.*

НАБЛЮДЕНИЕ НАД ИЗМЕНЕНИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗА ВО ВРЕМЯ НАГРЕВАНИЯ

РЕЗЮМЕ

Из изучения кривых термического расширения „температурного спектра" (4) и из „эндоэлектрических" диаграмм (5), построенных оптическим записыванием для железа высокой чистоты (99,98 % Fe; 0,009 % O) и для окислов железа делаются выводы об изменениях, имеющих место во время нагревания.

Устанавливается, что расширение имеет место с изменениями скачками коэффициентов расширения, так что кривые расширения (вкл. 1, рис. A, B, C; вкл. 2, рис. 2 и 3; вкл. 5, рис. 1; вкл. 8) составлены из прямолинейных или почти прямолинейных участков, связывающихся между собой в точках вообще хорошо определенных.

Резкие скачки расширения редки. Они замечаются у очень чистого железа при 551°C и в интервале 858—901°C, предшествующем аллотропическому превращению $\alpha - \gamma$. Важное изменение расширения, но в довольно широком интервале (346—407°C), имеет место у железа в области точки Сировича. Повторным нагреванием на воздухе, а значит через абсорбцию, преимущественно кислорода, скачки расширения и коэффициентов расширения уменьшают свои амплитуды. Определенные точки этих скачков перемещаются, в основном, в сторону более низких температур.

Точкам из кривых расширения соответствуют сингулярные эквивалентные точки при тех же температурах — в пределах точности чтения $\pm$ 5°C — в „температурных спектрах и эндоэлектрических диаграммах".

Сингулярными точками считаются: минимумы, максимумы, точки перегиба, изменение угла наклона хода кривых и точки связи между криволинейными и прямолинейными участками.

Было установлено, что точки превращения (сингулярные) железа высокой чистоты (99,89 % Fe; 0,009 % O) находят, в общем, эквивалентные точки при тех же температурах, в случае окислов железа. Был сделан

вывод, что изменения, происшедшие во время нагревания в железе и его окислах, определяются изменениями атома железа.

Исходя из соотношения между значениями коэффициентов расширения и внутриатомными силами металлических связей, т.е. из металлической валентности, вытекает, что оно изменяется скачками в зависимости от температуры для количества различных атомов, от одной точки к другой.

Изменения „металлической валентности" отвечают некоторым изменениям электронного строения в гибридированных слоях (s,p,d) атомов железа.

Изменениям металлической валентности некоторого числа атомов отвечают изменения в „числе структурных нерегулярностей", т.е. в числе атомов — с измененным электронным строением — на которые влияет наличие свободных атомных дислокаций субмикроскопических граней мозаичной структуры и межкристаллических граней.

Изменения „металлической валентности", а следовательно, и „числа нерегулярностей" определяются точно установленными энергетическими уравнями атомов железа. Температура, соответствующая этим уравням, зависит от биографии, от состава материала, что может привести к смещению температур их появления, т.е., другими словами, точки превращения изменяются в зависимости от этих факторов. Значение „числа нерегулярности", а значит, значение общих сил связи для данной точки может изменяться и одновременно с ней, изменяется и коэффициент расширения. Все же энергетический уровень атомов железа в момент изменения остается все время тот же, что заставляет его, как и последовательность точек изменения, сохраняться.

Спектры температуры, отражающие термическую эволюцию материала во время нагревания, являются верными и очень чувствительными изображениями скачков „металлической валентности", т.е. числа нерегулярностей".

Эндоэлектрические диаграммы, отражая изменения электронных образований, являют собой чувствительное средство для наблюдения не только изменений „металлической валентности", но даже и некоторых более детальных явлений, связанных с термической агитацией.

Авторы считают, что окислы железа имеют, помимо связей „ионной валентности" и „металлическую валентность". И, следовательно, при переходе через точку превращения, направление изменения суммы „ионные связи" + „металлические связи" может быть отлично от изменения „металлической валентности" железа при переходе через ту же точку. Это объясняет некоторые изменения в направлении изменений коэффициентов расширения окислов по сравнению с их ходом в случае металлического железа. Подобные же изменения замечены и для железа при его окислении по сравнению с очень чистым железом. Эти объяснения распространяются и на изменения в направлении в температурных спектрах.

Как следствие всего предыдущего был разделен интервал температур от 0° до приблизительно 1000°C на несколько интервалов с точки зрения термической эволюции железа. В то же время выявлялась важ-

ность точек превращения (сингулярных) в рамках одной и той же полиморфной разновидности, с точки зрения термической обработки и в связи с физическими и механическими свойствами железа и его сплавов.

Особо отличаются изменения от 363—385°C — точка Сировича, — а также от 551°C — благодаря их особому практическому значению.

Также считаем интересными и очень полезными с практической точки зрения будущие более подробные исследования новых сторон, отмеченных, в обсуждаемых в данной работе, вопросах. Настаиваем на их связи с кристаллической структурой и с разными отличиями кристаллографического порядка, которые происходят внутри одной и той же аллотропической разновидности.

Авторы считают, наконец, что и другие элементы, кроме железа поднимают вопросы того же типа.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Вкладка I. — Расширение железа высокой чистоты (99,98 % Fe; 0,009 % O), нагреваемого на воздухе. Длина образца 22 мм, диаметр 3,5 мм, нагрев на 3—4° C в минуту. A. Первое нагревание; B. Второе нагревание; C. Третье нагревание; D. Четвертое нагревание.

Вкладка II. — Температурный спектр железа большой чистоты (99,98 % Fe; 0,009 % O), нагреваемый на 5° C в минуту в вакууме. Образец диаметром в 5 мм и 10 мм длиной. Шкала тока — 1 мм = $1{,}77.10^{-9}$ A.

Вкладка III. — Эндоэлектрическая диаграмма железа высокой чистоты (99,98 % Fe; 0,009 % O), нагреваемого на 5—7°C в минуту в вакууме. Образец сечением 15 мм² и 10 мм длиной. Для тока I шкала 1 мм = $1{,}77.10^{-9}$ A.

Вкладка IV. — Эндоэлектрическая диаграмма электролитического железа с примесями: C — 0,002 %; S — 0,007 %; Cu — 0,0002 %; Zn — 0,008 %; Ca — 0,005 %; Cr — 0,0005 %; Al — 0,0005 %; Mn + P + As — 0,0001 %; Si — 0,002 %. Неопределены немного H и O. Нагревание в вакууме на 4 — 4,7° C в минуту. Образец сечением 25 мм² и 15 мм длиной. Для тока I на рис. *a*. 1 мм = $0{,}88.10^{-9}$ A, а на рис. *b*. в 1 мм = $3{,}27.10^{-9}$ A.

Вкладка V. — Рис. 1. — Расширение образца сидерита из Гелара. Длина образца 14 мм, диаметр 3,5 мм, нагревание 3—4° C в минуту.

Рис. 2. — Эндоэлектрическая диаграмма образца из того же сидерита, нагреваемого на 5°C в минуту в вакууме. Образец сечением 25 мм² и 15 мм длиной.

Для тока I в кривой *a* 1 мм = $1{,}92.10^{-8}$ A, а для кривой *b* 1 мм = $1{,}77.10^{-9}$ A.

Рис. 3. — Температурный спектр образца из того же сидерита из Гелар, нагретого на 5° C в мин. Образец сечением 10 × 8 мм и 15 мм длиной. Шкала тока — 1 мм = $1{,}92\ 10^{-9}$ A.

Рис. 4. — Температурный спектр предыдущей пробы, нагреваемой снова в вакууме после охлаждения в вакууме до 20°C. Измерения проводились после 155 °C. Шкала тока 1 мм = $1{,}77.10^{-9}$ A.

Вкладка VI. — Рис. 1. — Температурный спектр образца из магнетита Кирунавара, нагреваемого в вакууме на 5°C в мин. Образец сечением 10 × 8 мм и 15 мм длиной. Шкала тока 1 мм = $1{,}77.10^{-9}$ A.

Рис. 2. — Расширение образца из того же магнетита Кирунаваре. Нагревание на воздухе на 3—4 ° C в мин. Образец длиной 21 мм и 3,5 мм диаметром.

Рис. 3. — Расширение образца из вюстита, полученного нагреванием сидерита Гелара в вакууме на 5°C/мин до 1000° C и охлаждением то же в вакууме до 20° C. Вторичное нагревание во время записей расширения проведено на воздухе на 3—4°C/мин. Образец длиной 21 мм и 3,5 мм диаметром.

Вкладка VII. — Эндоэлектрическая диаграмма образца из магнетита Кируна-вара, нагреваемого в вакууме на 5°С мин. Образец сечением 25 мм² и 15 мм длиной. Ток I
от 20°С до 525°С 1 мм = 2.10^{-7} А,
от 550°С до 760° С 1 мм = 3.10^{-7} А,
от 770°С до 1000°С 1 мм = $5{,}72.10^{-7}$ А.

Вкладка VIII. — Эндоэлектрическая диаграмма образца, отрезанного от монокристалла гематита из Хэргита. Длина образца 17,5 мм, сечение 2 × 3 мм, нагревание на 3—4°С/мин.

Вкладка IX. — Температурный спектр монокристалла гематита из Хэргита, нагретого в вакууме на 5°С/мин. Сечение образца 5 × 3 мм, длина 9 мм. Ток 1—1 мм $=0{,}88.10^{-9}$ А.

Вкладка X. — Эндоэлектрическая диаграмма части монокристалла гематита из Хэргита, нагреваемого на воздухе на 5°С/мин. Образец 10 мм длиной и сечением 3 × 1,5 мм.
На рис. *a* ток I 1 мм = 10^{-7} А.
На рис. *b*. 1 мм = $0{,}88.10^{-9}$ А.
На рис. *c* 1 мм=$1{,}77.10^{-9}$ А; на рис. *d* 1 мм=$3{,}89.10^{-9}$ А и на рис. *e* 1 мм=$1{,}61.10^{-8}$ А.

OBSERVATIONS AU SUJET DE CERTAINES VARIATIONS DE PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU FER, AU COURS DU CHAUFFAGE

RÉSUMÉ

L'étude des courbes de dilatation thermique, ainsi que ceux des «spectres de température» [4] et des «diagrammes endoélectriques» [5] — enregistrés par des moyens optiques — pour un fer de pureté poussée (99,98% Fe — 0,009%O), ainsi que pour les oxydes de fer, a permis aux auteurs de tirer des conclusions au sujet des changements internes, subis par ces matériaux au cours de leur chauffage.

On arrive à la conclusion que la dilatation a lieu par des poussées saccadées des coefficients de dilatation, ce qui fait que les courbes de dilatation (figures A, B, C, Planche I — figures 2 et 3, Planche VI — figure 1, Planche V et Planche VIII) sont composées de portions rectilignes — ou presque — raccordées en des points bien déterminés.

Les sauts brusques de dilatation sont assez rares. On en constate, pour le fer de pureté poussée, à 551°C, ainsi que dans l'intervalle compris entre 858° et 901°C, qui précède la transformation allotropique $\alpha \rightarrow \gamma$. Une importante variation de la dilatation, qui s'étend sur un intervalle assez large (346°—407°C) apparaît, dans le cas du fer pur, dans le domaine du point de Sirovich. En chauffant le même fer, plusieurs fois de suite, dans l'atmosphère ordinaire — et par conséquent à cause de l'absorption d'oxygène — l'ampleur des sauts des dilatations, et ceux de leurs coefficients, diminue progressivement. Les points marqués par les sauts de ce genre se déplacent en général vers les températures plus basses.

Les divers points des courbes de dilatation ont leurs correspondants, aux mêmes températures — entre les limites de la précision de $\pm$5°C des déterminations — dans les «spectres de température», aussi bien que

dans les diagrammes «endoélectriques». Ceux-ci sont des points singuliers, tels que des points de minima, de maxima et d'inflexion, ainsi que des points où l'allure générale des courbes subit des changements angulaires, ou des raccordements de portions de formes géométriques différentes (des droites avec des courbes, par exemple).

On constate ainsi que les points de changement d'allure des courbes se référant au fer de pureté poussée (98,99% Fe + 0,009% O) trouvent en général leurs équivalents, à la même température, dans les courbes qui se réfèrent aux oxydes de fer. On en conclut que les changements, qui interviennent au cours du chauffage du fer et de ses oxydes, sont déterminés par des changements que subit l'atome du fer lui-même.

En partant de la corrélation qui relie les valeurs des coefficients de dilatation aux forces interatomiques de la liaison métallique — c'est-à-dire celles de «valence métallique» — on arrive à la conclusion que les variations de cette dernière, en fonction de la température, se font en sauts, pour des proportions d'atomes variant d'un point à l'autre.

Les changements de «valence métallique» correspondent à des changements de configuration électronique, dans les bandes hybridisées (*s*, *p*, *d*) de l'atome de fer. Les changements de ce genre, que subit une proportion déterminée du nombre total des atomes, ont, comme répercussion, des variations parallèles du «nombre d'irrégularités structurales». On entend par ce dernier terme la proportion des atomes à configuration électronique changée, qui sont affectés par la présence de positions atomiques vacantes, de dislocations, des sous-joints de structure mosaïque, des joints des grains, etc.

Les changements de «valence métallique» — et par conséquent de «nombre d'irrégularités structurales» — sont produits par des niveaux d'énergie bien déterminées des atomes de fer. Les températures correspondant à ces divers niveaux étant sous la dépendance de la «biographie» et de la composition du matériau, celles-ci peuvent produire des déplacements des températures d'apparition des divers points singuliers. En d'autres termes, les points de changement peuvent être déplacés sous l'influence des mêmes facteurs. Les valeurs du nombre d'irrégularités — et par conséquent celles des forces totales de liaison — correspondant à un point donné, sont sujettes elles aussi à des variations, celles-ci entraînant à leur tour des variations du coefficient de dilatation. Malgré tout cela, le niveau d'énergie des atomes de fer est toujours le même, pour un même changement, ce qui fait que l'ordre de succession des points de changement reste inaltéré.

Comme les «spectres de température» marquent l'évolution thermique du matériau, au cours du chauffage, ils constituent, par leur nature même, des images fidèles — et en même temps très sensibles — des sauts de la «valence métallique» et partant du «nombre d'irrégularités structurales».

De même, les «diagrammes endoélectriques», en reflétant les changements de configuration électronique, constituent un moyen très sensible, qui permet de suivre, non seulement les variations de la «valence métal-

lique» mais aussi celles de certains phénomènes plus intimes, se rapportant à l'agitation thermique.

Les auteurs ont été amenés à considérer que les oxydes de fer possèdent, non seulement des liaisons de «valence ionique», mais aussi des liaisons de «valence métallique». Par conséquent, à l'occasion du passage par un point de changement, le sens de variation de la valeur de la somme des «liaisons ioniques» plus «liaisons métalliques» peut parfois être opposé à celui de la variation de la «valence métallique» du fer, lorsque celui-ci passe par le même point. Ceci explique certaines inversions du sens de variation des coefficients de dilatation des oxydes du fer, par rapport à ce qui se passe dans le cas du fer métallique. On a constaté des inversions de ce genre entre autres, dans le cas du fer en cours d'oxydation et le fer de pureté poussée. La même interprétation s'étend d'ailleurs aux inversions constatées dans les spectres de température.

Basés sur les diverses constatations passées en revue dans tout ce qui précède, les auteurs ont procédé à une division du domaine de température allant de 20° à 1000°C, en plusieurs intervalles, caractéristiques du point de vue de l'évolution thermique du fer. En même temps, ils ont relevé l'importance des points (singuliers) de changement, qui apparaissent dans le cadre d'une même variété polymorphique, du point de vue des traitements thermiques et en rapport direct avec les propriétés physiques et mécaniques du fer et de ses alliages.

Ils accordent une importance spéciale aux changements qui interviennent au point de Sirovich (363°—385°C), ainsi qu'à celui qui se manifeste à 551°C, étant donné l'intérêt tout particulier qu'ils présentent du point de vue pratique.

En même temps, ils soulignent l'importance — et l'intérêt pratique — que l'on a à entreprendre des recherches de détail, sur les nouveaux aspects que revêtent les problèmes discutés au cours du présent mémoire, en insistant sur leurs rapports avec le habitus cristallin, et avec les diverses différences d'ordre cristallographique, intervenant à l'intérieur d'une même variété allotropique.

Les auteurs considèrent enfin que les éléments chimiques autres que le fer posent, eux aussi, des problèmes du même genre.

EXPLICATION DES FIGURES

Planche I. — Dilatation du fer de grande pureté (99,98 %Fe + 0,009 %O), chauffé dans l'air libre, à 3—4°C/min. Dimensions de l'éprouvette : $L = 22$ mm, $\varnothing = 3{,}5$ mm.

A. Premier chauffage ; *B.* Deuxième chauffage ; *C.* Troisième chauffage ; *D.* Quatrième chauffage.

Planche II. — Spectre de température du fer de grande pureté (99,98 %Fe + 0,009 %O), chauffé sous vide, à 5°C/min. Dimensions de l'éprouvette : $L = 10$ mm, $\varnothing = 5$ mm. Échelle des courants en ordonnées : 1 mm = $1{,}77.10^{-9}$ A.

Planche III. — Diagramme endoélectrique du fer de grande pureté (99,98% Fe ; 0,009 %O), chauffé sous vide, à 5—7°C/min. Dimensions de l'éprouvette : $L = 10$ mm, section = 15 mm². Échelle des courants : 1 mm = $1{,}77.10^{-9}$ A.

Planche IV. — Diagramme endoélectrique d'un fer électrolytique tenant : 0,002 %C ; 0,002 %Si ; 0,007 %S ; 0,008 %Zn ; 0,005 %Ca ; 0,0002 %Cu ; 0,0005 %Cr ; 0,0005 %Al ; 0,0001 % (Mn + P + As). Non dosées : traces de H et d'O.

Chauffé sous vide, à 4,0—4,7°C/min. Dimensions de l'éprouvette : L=15 mm, section =25 mm². Echelle des courants : 1 mm = 0,88 . 10^{-9} A dans la figure *a* et 1 mm = 3,27 . 10^{-9} A, dans la figure *b*.

Planche V. — Figure 1. — Dilatation d'un échantillon de sidérite de Ghelar, chauffé à 3—4°C/min. Dimensions de l'éprouvette : L = 14 mm, ∅ = 3,5 mm.

Figure 2. — Diagramme endoélectrique d'un échantillon de la même sidérite de Ghelar que celle de la figure 1, chauffé sous vide à 5°C/min. Dimensions de l'éprouvette : L = 15 mm, section = 25 mm². Échelle des courants : 1 mm = 1,92 . 10^{-8}A, dans la courbe *a*, et 1 mm = = 1,77 . 10^{-9} A, dans la courbe *b*.

Figure 3. — Spectre de température d'un échantillon de la même sidérite de Ghelar que celle des figures 1 et 2, chauffé sous vide, à 5°C/min. Dimensions de l'éprouvette : L = 15 mm, section : 10 mm × 8 mm. Echelle des courants : 1 mm = 1,77 . 10^{-9} A.

Figure 4. — Spectre de température obtenu avec le même échantillon que dans le cas de la figure 3, chauffé sous vide, après refroidissement sous vide jusqu'à 20°C. L'enregistrement a commencé à partir de 155°C. Echelle des courants : 1 mm = 1,77 . 10^{-9} A.

Planche VI. — Figure 1. — Spectre de température d'un échantillon de magnétite de Kirunavaara, chauffé sous vide à 5°C/min. Dimensions de l'éprouvette : L = 15 mm, section : 10 mm × 8 mm. Echelle des courants : 1 mm = 1,77 . 10^{-9} A.

Figure 2. — Dilatation d'un échantillon de la même magnétite que celle de la figure 1, chauffé à l'air, à 3—4°C/min. Dimensions de l'éprouvette : L = 21 mm, ∅ = 3,5 mm.

Figure 3. — Dilatation d'un échantillon de wüstite, obtenu en chauffant la sidérite de Ghelar, sous vide, à 5°C/min., jusqu'à 1000°C, et en la refroidissant ensuite, toujours sous vide, jusqu'à 20°C. La vitesse de rechauffage à l'air libre, pour l'enregistrement des dilatations, v = = 3 — 4°C/min. Dimensions de l'éprouvette : L = 21 mm, ∅ = 3,5 mm.

Planche VII. — Diagramme endoélectrique d'un échantillon de magnétite de Kirunavaara, chauffée sous vide, à 5°C/min. Dimensions de l'éprouvette : L = 15 mm, section = 25 mm². Echelle des courants :
de 20°C à 525°C : 1 mm = 2 . 10^{-7} A,
de 550°C à 760°C : 1 mm = 3 . 10^{-7} A,
de 770°C à 1000°C : 1 mm = 5,72 . 10^{-7} A.

Planche VIII. — Dilatation d'un échantillon taillé dans un monocristal d'hématite de Harghita, chauffé à l'air, à 3—4°C/min. Dimension de l'éprouvette : L = 17,5 mm, section = 2 mm × 3 mm.

Planche IX. — Spectre de température d'un monocristal d'hématite de Harghita, chauffé sous vide, à 5°C/min. Dimensions de l'éprouvette : L = 9 mm, section : 3 mm × 5 mm. Echelle des courants : 1 mm = 0,88 . 10^{-9} A.

Planche X. — Diagramme endoélectrique d'un fragment de monocristal d'hématite de Harghita, chauffé à l'air à 5°C/min. Dimensions de l'éprouvette : L = 10 mm, section = 3 mm × × 1 mm.

Echelle des courants :
courbe *a*. — 1 mm = 10^{-7} A,
courbe *b*. — 1 mm = 0,88 . 10^{-9} A,
courbe *c*. — 1 mm = 1,77 . 10^{-9} A,
courbe *d*. — 1 mm = 3,89 . 10^{-9} A,
courbe *e*. — 1 mm = 1,61 . 10^{-8} A.

BIBLIOGRAFIE

1. PAULING L., Phys. Rev. *54*, p. 899, 1938 ; Proc. Roy. Soc., A, *196*, p. 343, 1949 ; J. Amer. Chem. Soc., *69*, p. 542, 1947.
2. HUME-ROTHERY W., IRVING H. M. and WILLIAMS R. P. G., Proc. Roy. Soc., A, *208*, p. 431, 1951.
3. BENEDIKS C., Rev. de Métallurgie, *47*, No. 2, p. 47, 1950, Paris.
4. BOLGIU M., Rev. Roumaine de Métallurgie, *3*, nr. 2, p. 113—121, Bucarest, 1958.
5. BOLGIU O., Rev. Roumaine de Métallurgie, *4*, nr. 2, p. 81—96, Bucarest, 1959.
6. BOLGIU O. şi DUMITRESCU A., Studii şi cercetări de metalurgie, *4*, p. 587, Bucureşti, 1959.
7. SIROVICH G., Gazzeta chimica italiana, *53*, p. 674—688, 1923.

8. EPSTEIN S., *The alloys of Iron and Carbon*, vol. I, p. 94, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York and London, 1936.
9. CHÉVENARD P. et PORTEVIN A., Bull. Soc. Française de Minéralogie, p. 131—132, 1943.
10. ROSTOVTEV S. T., *Teoria proceselor metalurgice*, p. 98, Editura tehnică, Bucureşti, 1959.
11. SISCO T. F., *The alloys of Iron and Carbon*, vol. II, p. 478, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York and London, 1937.
12. HUME-ROTHERY W., *Atomic Theory for Students of Metallurgy*, p. 291 — 311. The Institute of Metals, London, 1955.
13. CERNOV D. K., *Staleliteinoe delo*. Lekţii, citannîie na dopolnitelm kune. Mihailovski artilleriiskoi akademii. S.Pb. 1898.

STUDIUL INFLUENȚEI FORMEI ȘI DISTRIBUȚIEI GRAFITULUI ASUPRA CALITĂȚII SEGMENȚILOR DE PISTON DIN FONTE ALIATE

DE

TRAIAN DUMITRESCU și colaboratori

Factorul determinant al calității segmenților de piston din fontă cenușie, din punct de vedere metalurgic, este microstructura ale cărei caracteristici depind de compoziția chimică și îndeosebi de condițiile de topire și solidificare, respectiv de procedeul de obținere a segmenților.

Microstructura optimă, recunoscută unanim și prescrisă în standardele indigene și străine, este cea perlito-sorbitică, cu eutecticul fosforos în rețea fină și cu grafitul lamelar, uniform distribuit și de mărime medie. Microstructura nu trebuie să conțină cementită, iar ferita nu trebuie să depășească 10%. O deosebită atenție se acordă caracteristicilor grafitului, în unele standarde [1] indicîndu-se etaloane micrografice pentru repartiția, dimensiunile și gradul de arcuire a lamelelor de grafit. Grafitul eutectic, cu distribuție interdendritică sau aglomerat în cuiburi, este considerat ca avînd o influență defavorabilă asupra rezistenței la uzură și ca urmare prezența lui în structura segmenților nu este permisă, nici chiar în cantități mici [1], [2], [3], [4], [5]. În figura 1 se arată gradul maxim de aglomerare a lamelelor de grafit, admis de GOST 2250-54.

Influența defavorabilă a grafitului eutectic asupra rezistenței la uzură a fontei cenușii se manifestă prin slăbirea structurii metalice de bază și prin fărămițare în timpul frecării, împreună cu particule de metal, care acționează ca abraziv. De asemenea, este o consecință a faptului că în majoritatea cazurilor este asociat cu separări de ferită, care au rezistență mică la uzură [6], [7], [8]. În plus, în prezența grafitului eutectic, stabilitatea perlitei, sub acțiunea temperaturilor dezvoltate în motor, este mică, ceea ce contribuie la creșterea cantității de ferită și ca urmare

la micşorarea rezistenţei la uzură, precum şi la modificarea altor caracteristici fizice necesare segmenţilor, cum sînt elasticitatea şi rezistenţa la încovoiere.

Deci, din cunoştinţele actuale asupra rezistenţei la uzură a fontei cenuşii cu grafit eutectic reiese că acesta influenţează negativ rezistenţa la uzură îndeosebi în mod indirect, ca urmare a faptului că este asociat cu separări de ferită.

În consecinţă, apare logică ipoteza că, în cazul fontelor aliate cu elemente care împiedică separarea feritei în cursul solidificării şi care în acelaşi timp măresc stabilitatea termică a microstructurii, este posibil ca grafitul eutectic să nu aibă o influenţă negativă asupra rezistenţei la uzură, sau să o manifeste numai într-o măsură neînsemnată din punct de vedere practic.

În cazul obţinerii segmenţilor prin turnare individuală sau centrifugală, realizarea prescripţiilor referitoare la mărimea, forma şi distribuţia lamelelor de grafit este legată de foarte multe dificultăţi tehnologice, din cauza tendinţei pronunţate de separare a grafitului în rozete şi a grafitului eutectic.

Întrucît condiţiile de solidificare a fontei nu pot fi modificate decît în limite foarte strînse, pentru evitarea separării grafitului eutectic sau a grafitului în rozete, se măreşte conţinutul în siliciu, mai mult sau mai puţin, în funcţie de condiţiile de solidificare, respectiv de procedeul de obţinere a segmenţilor. În cazul obţinerii segmenţilor prin procedeul turnării individuale, conţinutul în siliciu este cu 0,5—1,0% mai mare decît în cazul obţinerii segmenţilor prin procedeul de turnare în bucşe, static sau centrifugal [7], [8], [9], [10], [11].

Într-adevăr, un conţinut mai ridicat de siliciu contribuie la micşorarea tendinţei de separare a grafitului eutectic, dar în acelaşi timp are o influenţă negativă asupra stabilităţii termice a perlitei şi asupra rezistenţei la uzură [6], [7].

Este de remarcat de asemenea că, în cazul obţinerii segmenţilor prin procedeul turnării individuale, din cauza tendinţei pronunţate de separare a grafitului eutectic, nu se folosesc fonte aliate cu crom, vanadiu, molibden, sau wolfram, deşi efectul favorabil al acestora asupra calităţii segmenţilor este foarte bine cunoscut. În cazuri excepţionale se recurge la alierea cu crom şi molibden, fie separat, fie împreună, însă în procente mici, inferioare limitei de 0,5%, şi numai în asociere cu un conţinut ridicat de siliciu şi carbon [6], [7], [8].

În mod obişnuit, segmenţii obţinuţi prin turnare individuală se aliază cu elemente care nu se opun grafitizării, cum sînt de exemplu Ni şi Cu [8], [11].

Segmenţii din fontă aliată cu crom, vanadiu, molibden sau wolfram, în diferite combinaţii, se obţin curent din bucşe turnate centrifugal, dar şi în acest caz cu multe dificultăţi tehnologice şi în plus cu dezavantajul economic legat de volumul mare de prelucrări mecanice prin aşchiere [12], [13], [14].

Cu toate măsurile și precauțiile luate la obținerea segmenților, atît prin procedeul de turnare individuală, cît și prin procedeul de turnare centrifugală în bucșe, rebuturile provocate de structuri necorespunzătoare se ridică la 20—25%, bineînțeles în cazul unui control calitativ bine efectuat.

Scopul prezentei lucrări. Ținînd seama de considerentele anterioare, atît de ordin științific cît și economic, ne-am propus ca într-o serie de lucrări să determinăm, pentru segmenții din fontă aliată cu diferite compoziții chimice, obținuți fie prin turnarea individuală, fie din bucșe turnate centrifugal, influența formei și distribuției grafitului, în deosebi a grafitului considerat necorespunzător după concepțiile actuale, precum și a structurii de bază, asupra calității segmenților de piston, în condițiile existente în cilindri motori.

În articolul de față sînt cuprinse rezultatele obținute în cercetările efectuate, pe linia de gîndire expusă, cu segmenți turnați individual din fontă aliată cu cupru, din fontă aliată cu crom și nichel și din fontă aliată cu crom și vanadiu. Ca termen de comparație am luat segmenți din fontă aliată cu cupru, turnați individual, după o tehnologie clasică, și cu o structură corespunzătoare prescripțiilor în general admise în prezent, mai precis cu grafit lamelar, uniform distribuit.

Condițiile de lucru. Fonta a fost topită și aliată într-un cuptor electric cu arc, cu căptușeală acidă, sub zgură neutră, alcătuită din nisip cuarțos, var și bauxită. Încărcătura metalică a fost de 250 kg și a constat din fontă nouă și din fier vechi, fiind calculată pentru un conținut de siliciu de 1,75%. După topire și supraîncălzirea băii metalice au fost făcute adaosele de aliere. După topirea acestora și după omogenizarea băii metalice au fost turnate probe pană, cu dimensiunile 18/2,5/75/100 mm. Întrucît prima probă a prezentat în spărtură, în regiunea de vîrf, o structură albă sau pestriță, s-a adăugat ferosiliciu cu 75% Si, în mod obișnuit în mai multe porții, pînă cînd spărtura probei pană a fost complet cenușie. S-a considerat bună proba care la vîrf pe o înălțime de 5—6 mm a avut o structură foarte fină, cu aspect cenușiu mat, condiție necesară formării unei structuri pestrițe în inelele de segmenți. La descărcarea din cuptor, fonta a fost modificată cu silicocalciu, în proporție de 2%. S-a întrebuințat silicocalciu măcinat în grăunți cu dimensiunea maximă de 4 mm. După asimilarea silicocalciului și după omogenizarea fontei prin amestecare energică, s-a început turnarea segmenților. Temperatura fontei la modificarea cu silicocalciu a fost de 1450°C, iar la turnare a variat între 1370—1420°C.

Fonta pentru segmenții etalon a fost elaborată în condiții asemănătoare, cu deosebirea că încărcătura metalică a constat numai din fontă și că final fonta lichidă nu a fost modificată.

Segmenții au fost turnați cu profil oval, prin procedeul de turnare individuală, în ciorchine. Formele au fost lucrate pe mașini de formare pneumatice, dintr-un amestec alcătuit din : nisip de Văleni și bentonită în proporție de 18—20%. Caracteristicile amestecului de formare au fost : umiditatea 3,8—5%, permeabilitatea 55—65 $cm^4/g.min$ și rezistența la compresie 450—500 g/cm^2.

Inelele turnate pentru segmenţii de compresie au avut dimensiunile: diametrul exterior 110,3 mm; grosimea radială 6,55 mm, unghiul de înclinare a feţelor laterale 4° şi grosimea 4 mm. Dimensiunile inelelor turnate pentru segmenţii de ungere au fost: diametrul exterior 110,3 mm, grosimea radială 6,9 mm, unghiul de înclinare a feţelor laterale 4° şi grosimea 7 mm.

Prelucrările mecanice au fost făcute prin operaţii specifice segmenţilor turnaţi ovali.

Dimensiunile finale ale segmenţilor de compresie au fost: diametrul $105^{+0,03}$ mm, grosimea radială $4,4^{-0,03}$ mm şi înălţimea $3^{-0,02}$ mm; iar cele ale segmenţilor de ungere au fost: diametrul exterior $105^{+0,03}$ mm, grosimea radială $4,4^{-0,03}$ mm şi înălţimea $6^{-0,02}$ mm.

Dimensiunile fantei segmenţilor, în stare liberă, au fost de 15 mm.

Determinarea rezistenţei la uzură a segmenţilor a fost făcută prin experimentarea segmenţilor pe un motor de tractor, UTOS 26, pe banc de probă, timp de 2 000 ore.

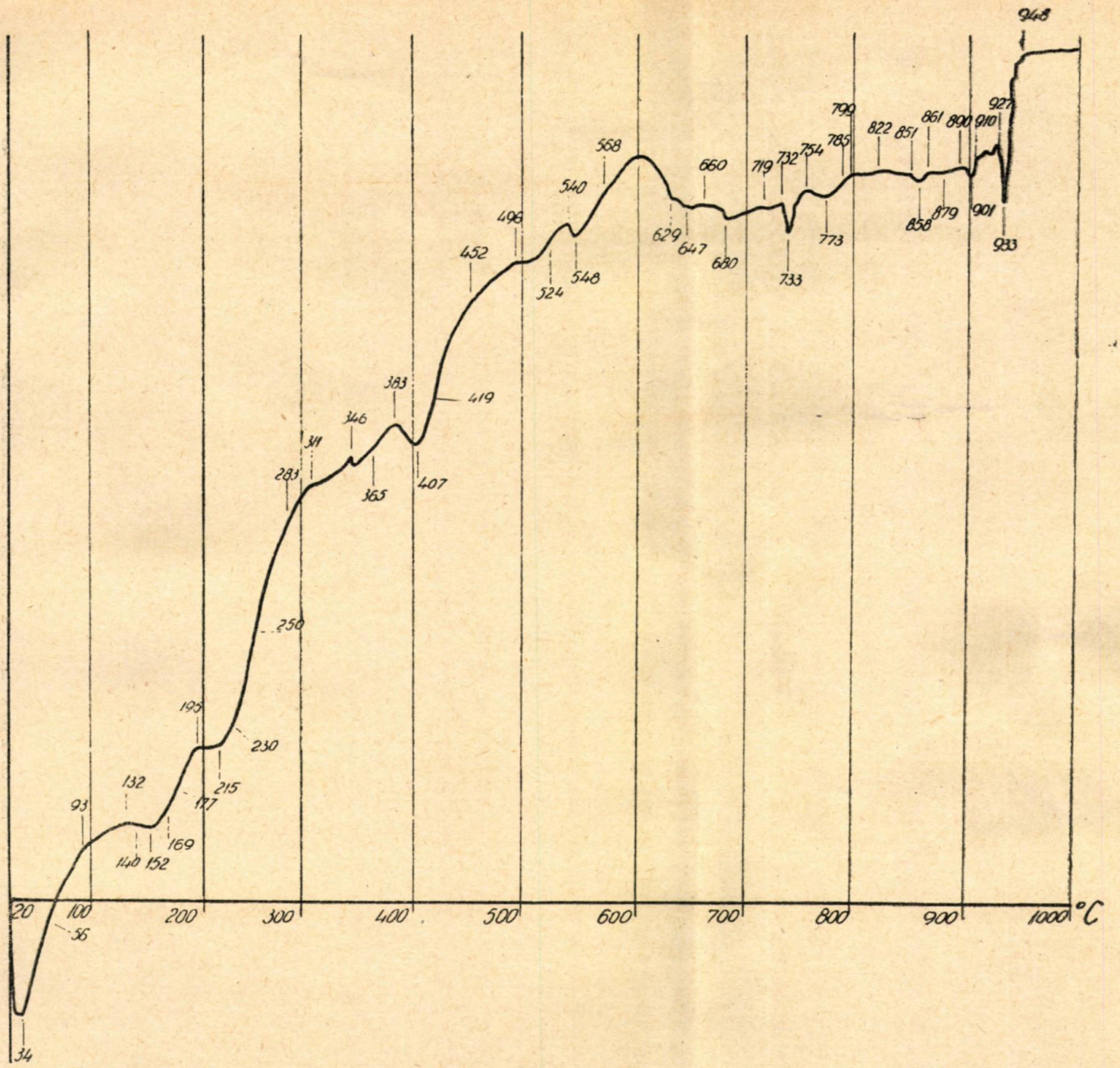
Studiul microstructurilor şi determinarea durităţilor au fost efectuate pe fiecare din segmenţii experimentaţi pe motor.

Compoziţiile chimice. În tabela 1 sînt cuprinse compoziţiile chimice ale fontelor din care au fost turnaţi segmenţii studiaţi. Fonta 1, din care au fost obţinuţi segmenţii a căror calitate am considerat-o drept termen de comparaţie, este o fontă aliată cu cupru, cu compoziţie corespunzătoare prescripţiilor din norma internă a Uzinei „Ernst Thälmann". Coeficientul de eutecticitate al acestei fonte este 1,08. Fonta 2 este de asemenea aliată cu cupru. Compoziţia ei diferă de aceea a fontei 1 numai

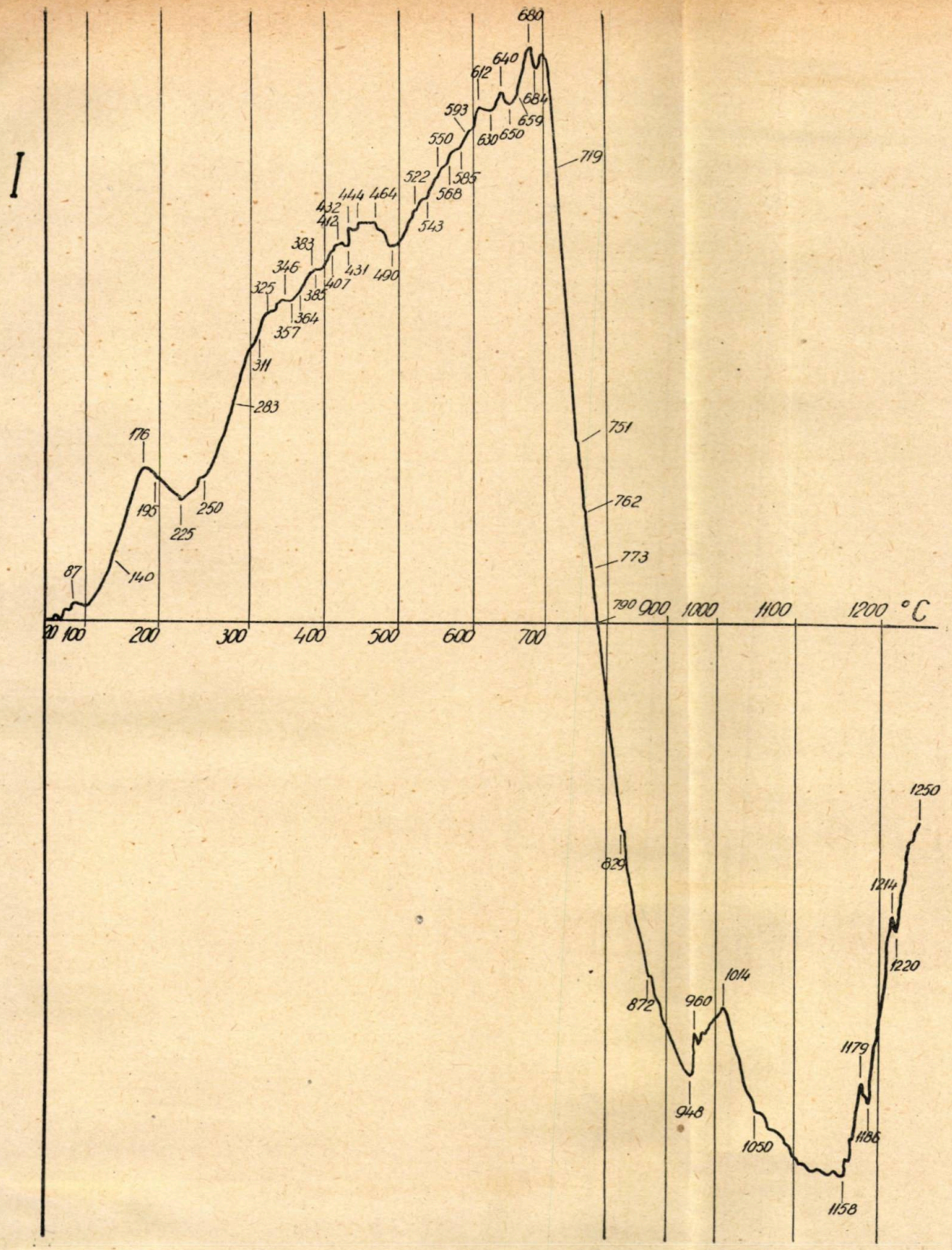
Tabela 1

Compoziţiile chimice ale fontelor studiate

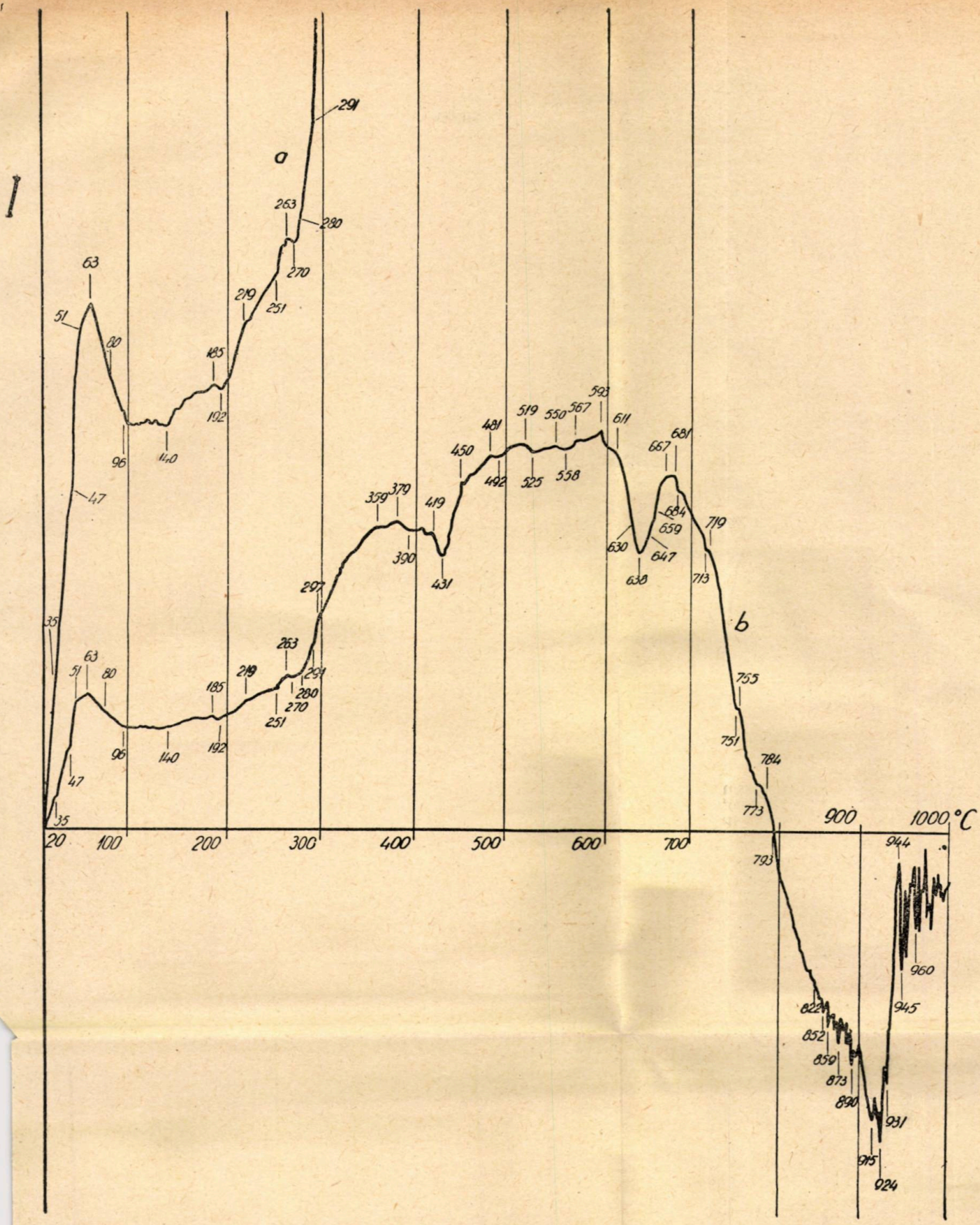
Simbol. fontei	C %	Si %	Mn %	S %	P %	Cu %	Cr %	Ni %	V %	Coeficientul de eutecticitate S_E	Observaţii
1	3,50	3,08	0,76	0,034	0,48	0,88	—	—	—	1,08	Segmenţii 1, etalon Şarja UTOS nr. 268
2	3,16	2,66	0,64	0,032	0,43	0,90	—	—	—	0,93	Segmenţii 2, din fontă aliată cu Cu, modificată. Şarja UTOS nr. 1605
3	3,42	2,85	1,04	0,030	0,50	0,22	0,59	0,89	—	0,98	Segmenţii 3, din fontă aliată Cr-Ni, modificată. Şarja UTOS nr. 826
4	3,18	3,36	1,30	0,032	0,47	0,23	0,86	—	0,18	0,86	Segmenţii 4, din fontă aliată cu Cr-V, modificată. Şarja UTOS nr. 835



Planşa II. — Spectru de temperatură al fierului de mare puritate (99,98 % Fe; 0,009 % O), încălzit cu 5°C/min. în vid. Probă de 5 mm diametru şi 10 mm lungime. Scara curentului în ordonată 1 mm = 1,77 . 10^{-9} A.



Planșa III. — Diagramă endoelectrică a fierului de mare puritate (99,98 % Fe ; 0,009 % O) încălzit cu 5—7°C/min. în vid. Probă de 15 mm² secțiune și 10 mm lungime. Pentru curentul I scara este 1mm = 1,77 . 10^{-9}A.



Planşa IV. — Diagrama endoelectrică a unui fier electrolitic cu următoarele impurităţi: C...0,002 %, S...0,007 %; Cu...0,0002 %; Zn...0,008 %; Ca...0,005 %; Cr...0,0005 %; Al...0,0005 % Mn + P + As...0,0001 %; Si...0,002 %; nedozate: puţin H şi O. Încălzire în vid cu 4—4,7°C/min. Probă de 25 mm² secţiune şi 15 mm lungime. Pentru curentul I în curba *a* 1 mm = 0,88 . 10^{-9} A iar în curba *b* 1 mm = 3,27 . 10^{-9} A.

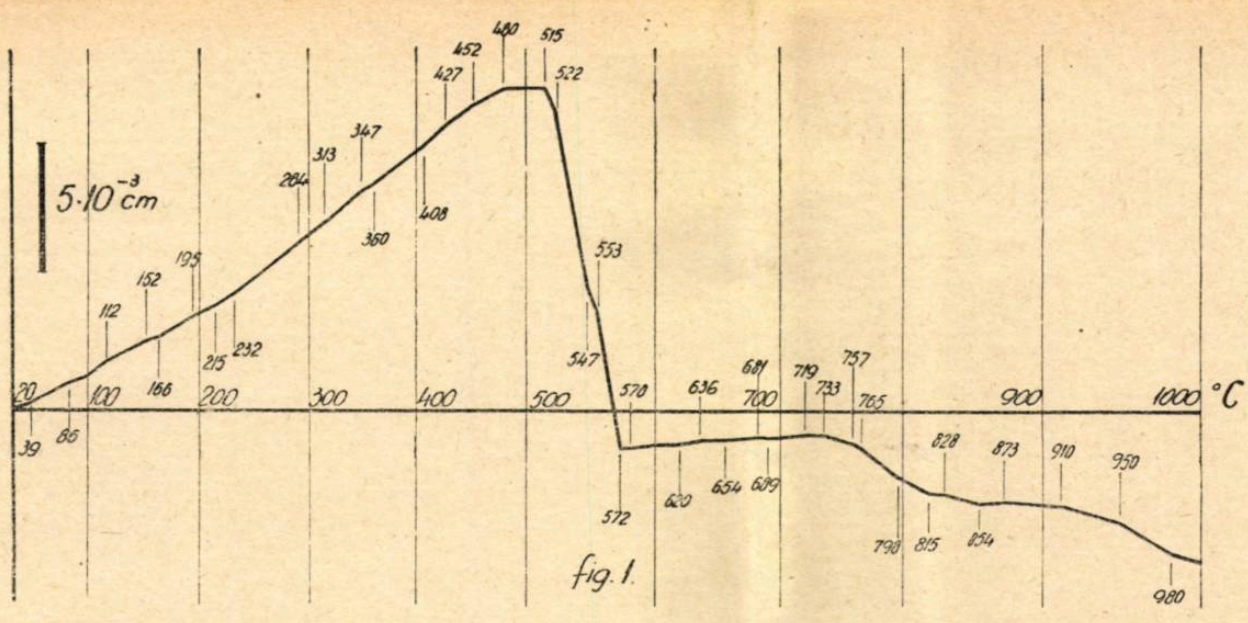


fig. 1.

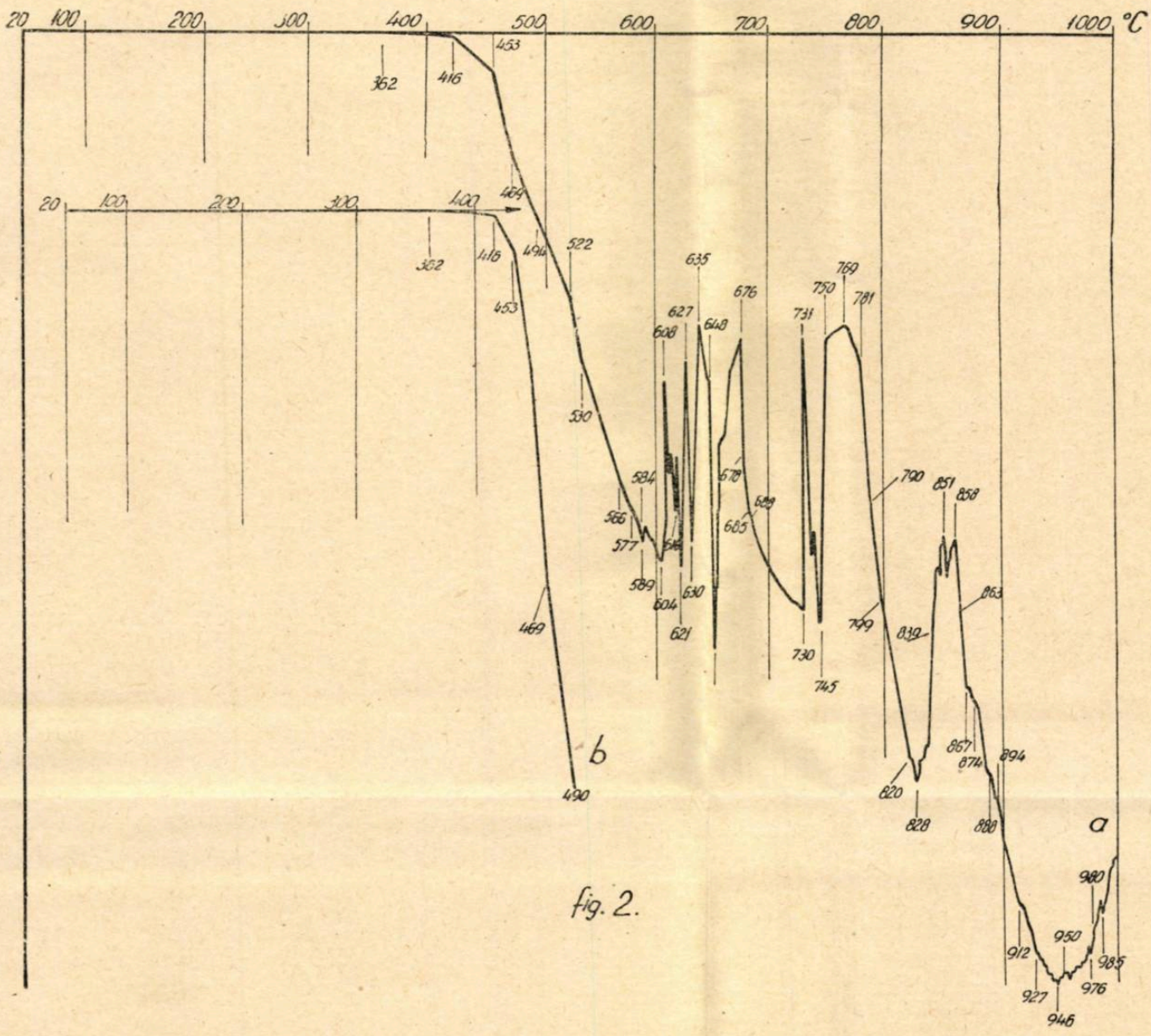


fig. 2.

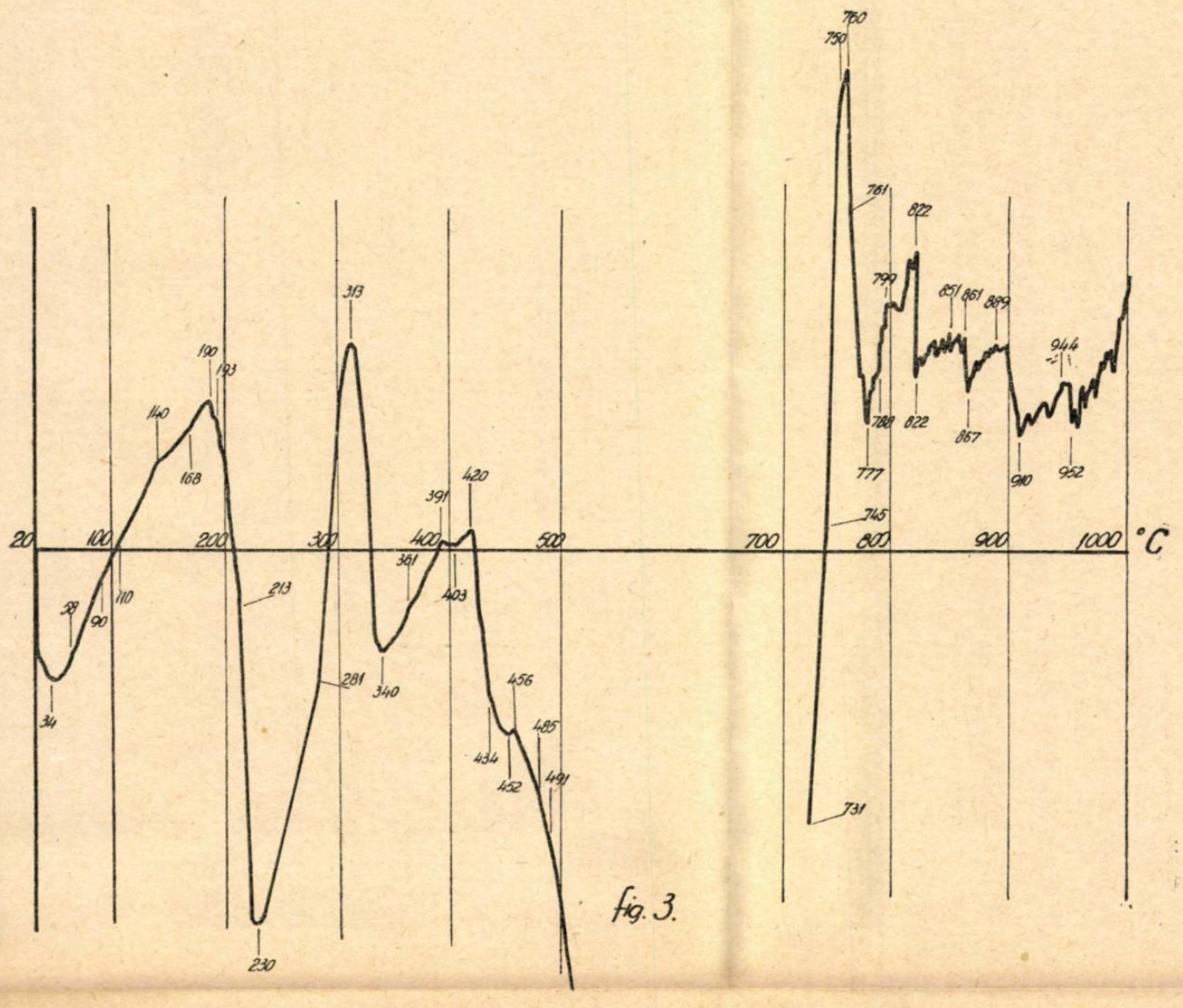


fig. 3.

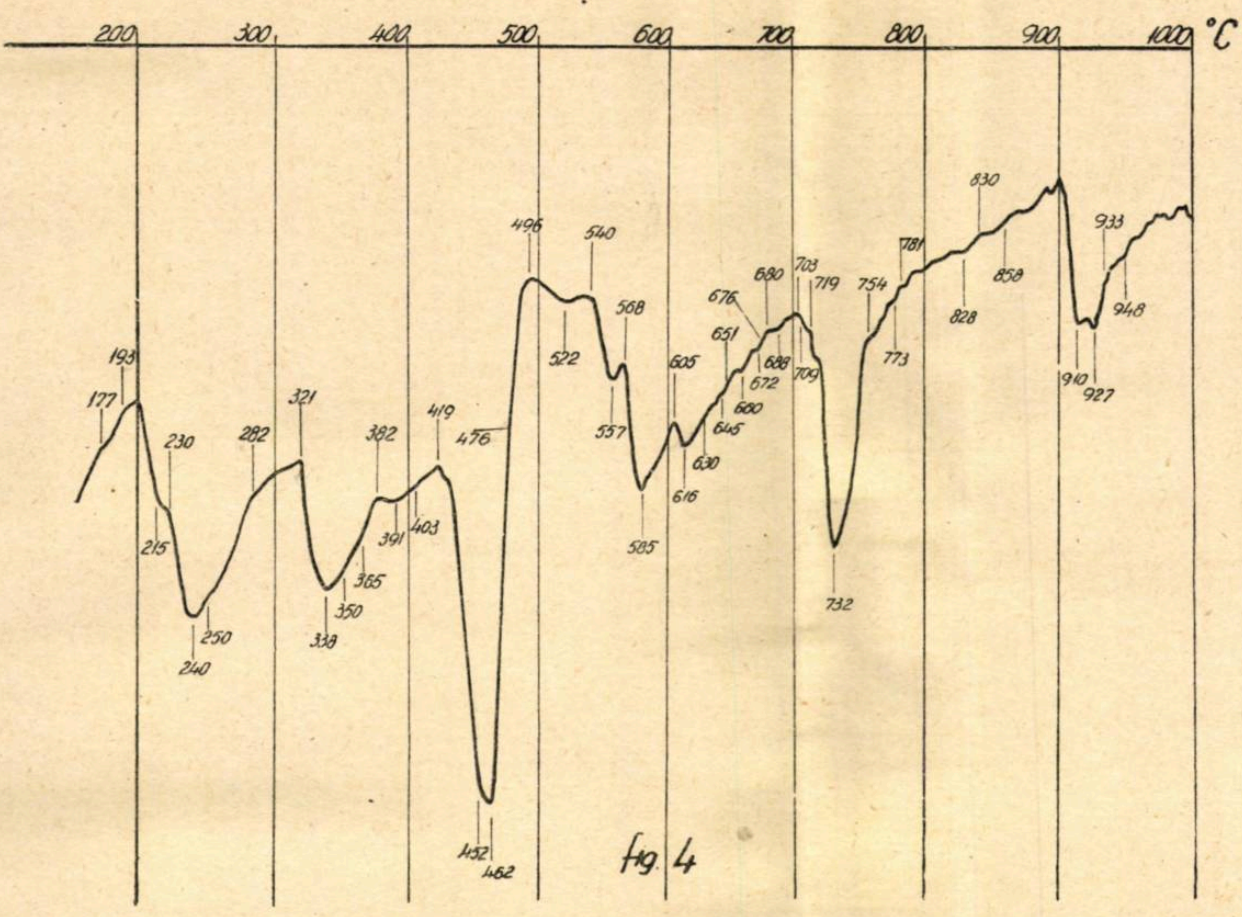


fig. 4

Planşa V. Fig. 1. — Dilatația unei probe de siderită de Ghelar. Lungimea probei 14 mm, diametrul 3,5 mm, încălzire cu 3—4°C/min.

Fig. 2. — Diagrama endoelectrică a unei probe din aceeași siderită de Ghelar, încălzită în vid cu 5°C/min. Probă de 25 mm² secțiune și 15 mm lungime. Pentru curentul electric I în curba *a*

1 mm = 1,92 . 10^{-8} A, iar în curba *b*

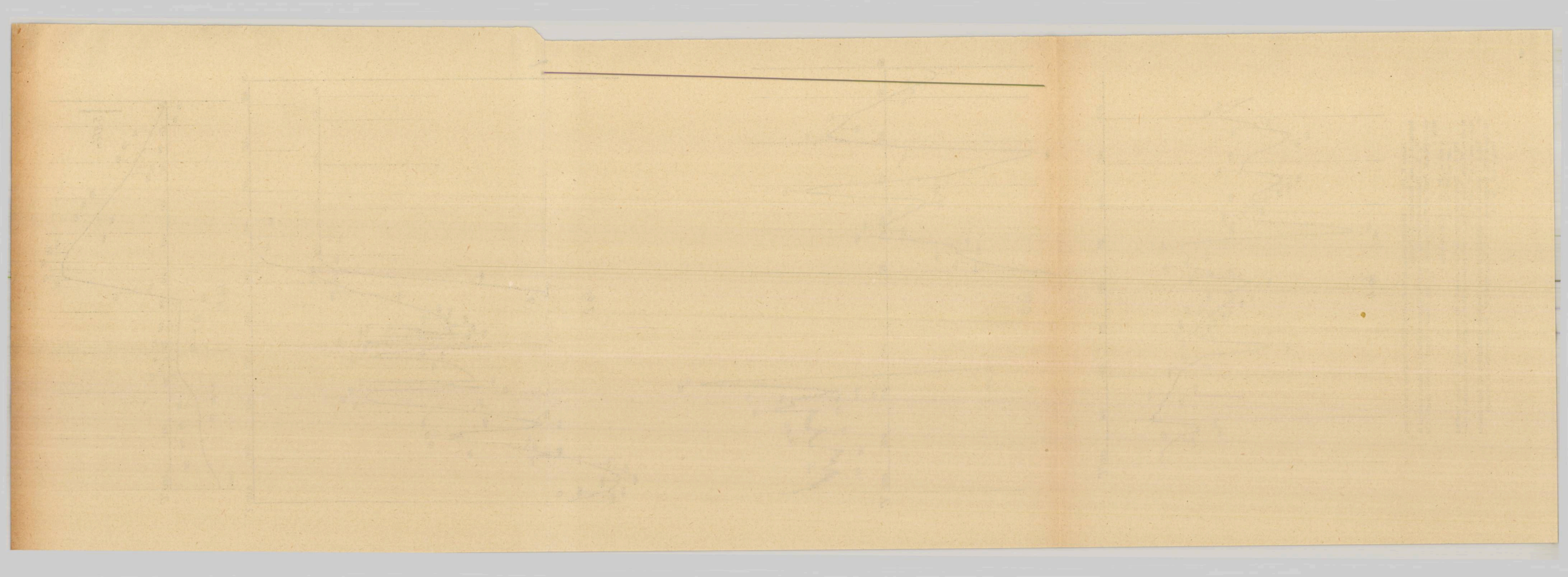
1 mm = 1,77 . 10^{-9} A.

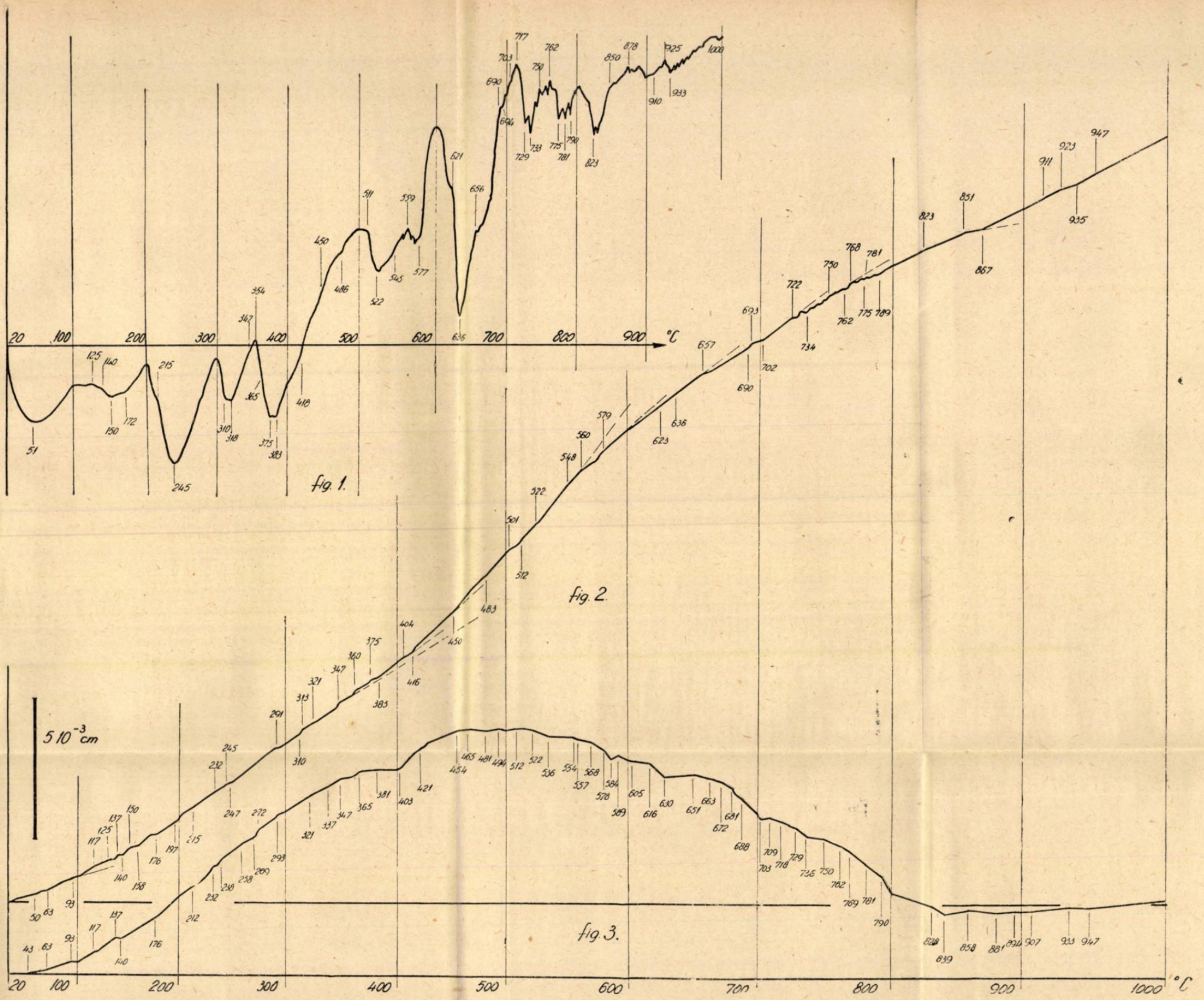
Fig. 3. — Spectrul de temperatură al unei probe din aceeași siderită de Ghelar, încălzită în vid cu 5°C/min. Proba 10 mm × 8 mm secțiune și 15 mm lungime. Scara curentului în ordonată 1 mm = 1,77 . 10^{-9} A.

Fig. 4. — Spectrul de temperatură al probei precedente reîncălzită în vid după răcire în vid până la 20°C. Înregistrarea s-a făcut numai după 155°C. Scara curentului în ordonată

1mm = 1,77 . 10^{-9} A.

c. 4157

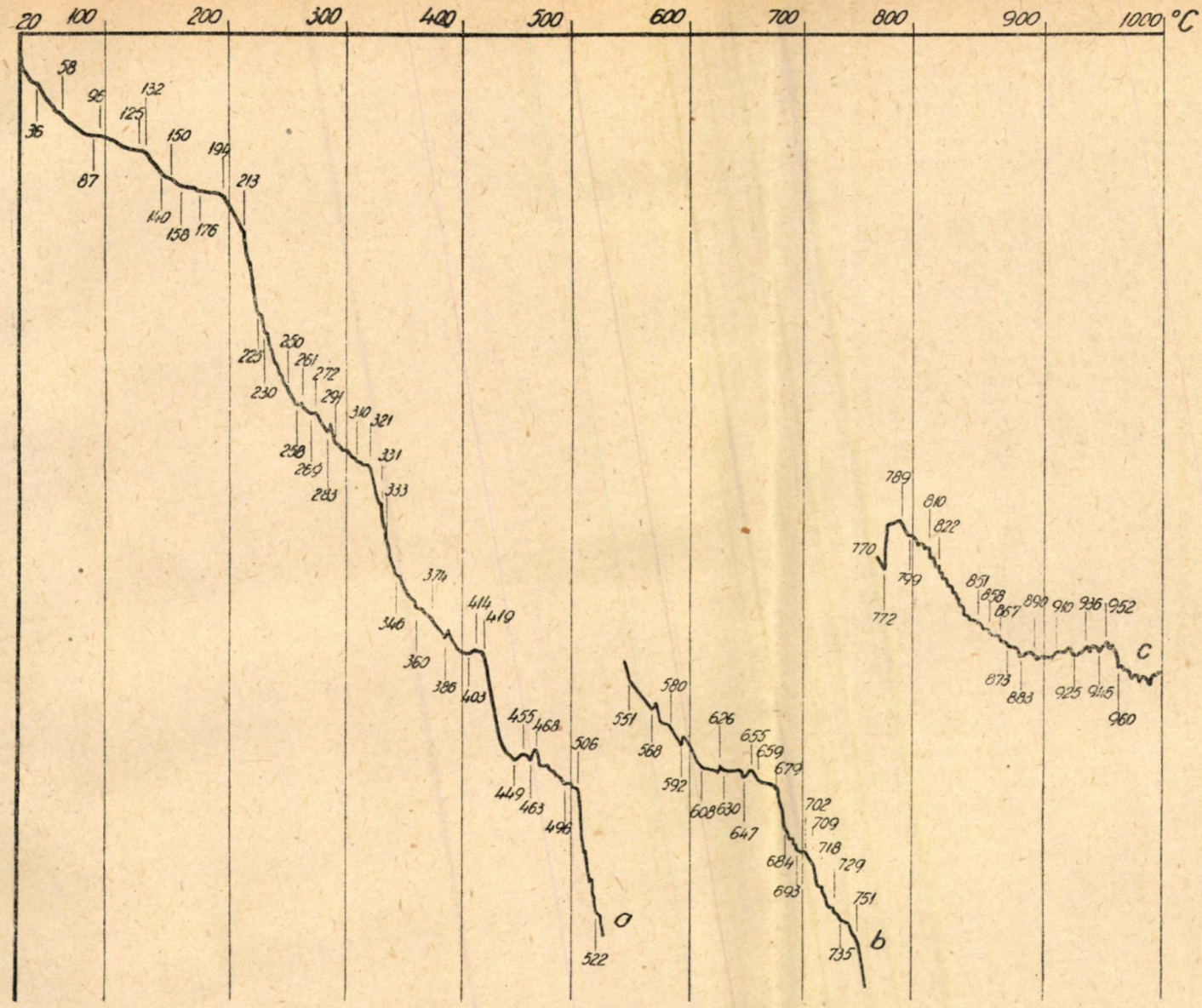




Planşa VI. Fig. 1. — Spectrul de temperatură al unei probe de magnetită de Kirunavara, încălzită în vid cu 5°C/min. Probă de 10 mm × 8 mm secţiune şi 15 mm lungime. Scara curentului în ordonată 1 mm = 1,77 . 10^{-9} A.

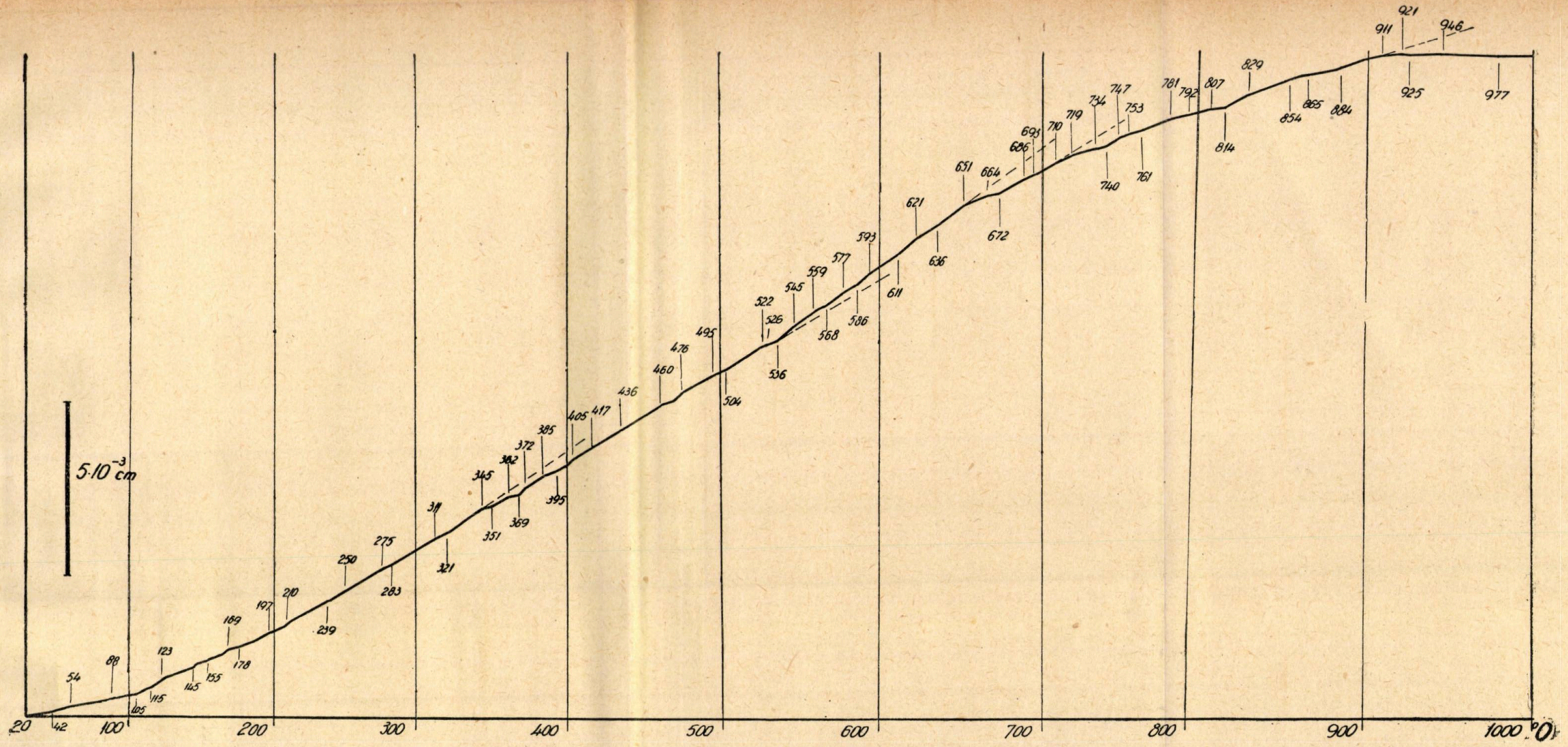
Fig. 2. — Dilataţia unei probe din aceeaşi magnetită de Kirunavara. Încălzire în aer cu 3—4°C/min., probă de 21 mm lungime şi 3,5 mm diametru.

Fig. 3. — Dilataţia unei probe de wüstită obţinută prin încălzirea sideritei de Ghelar în vid cu 5°C/min. pînă la 1000°C cu răcire tot în vid pînă la 20°C. Reîncălzirea în cursul înregistrării dilataţiei făcută în aer cu 3—4°C/min. Probă de 21 mm lungime şi 3,5 mm diametru. Dilataţiile reduse la imprimare de 1,34 ori.

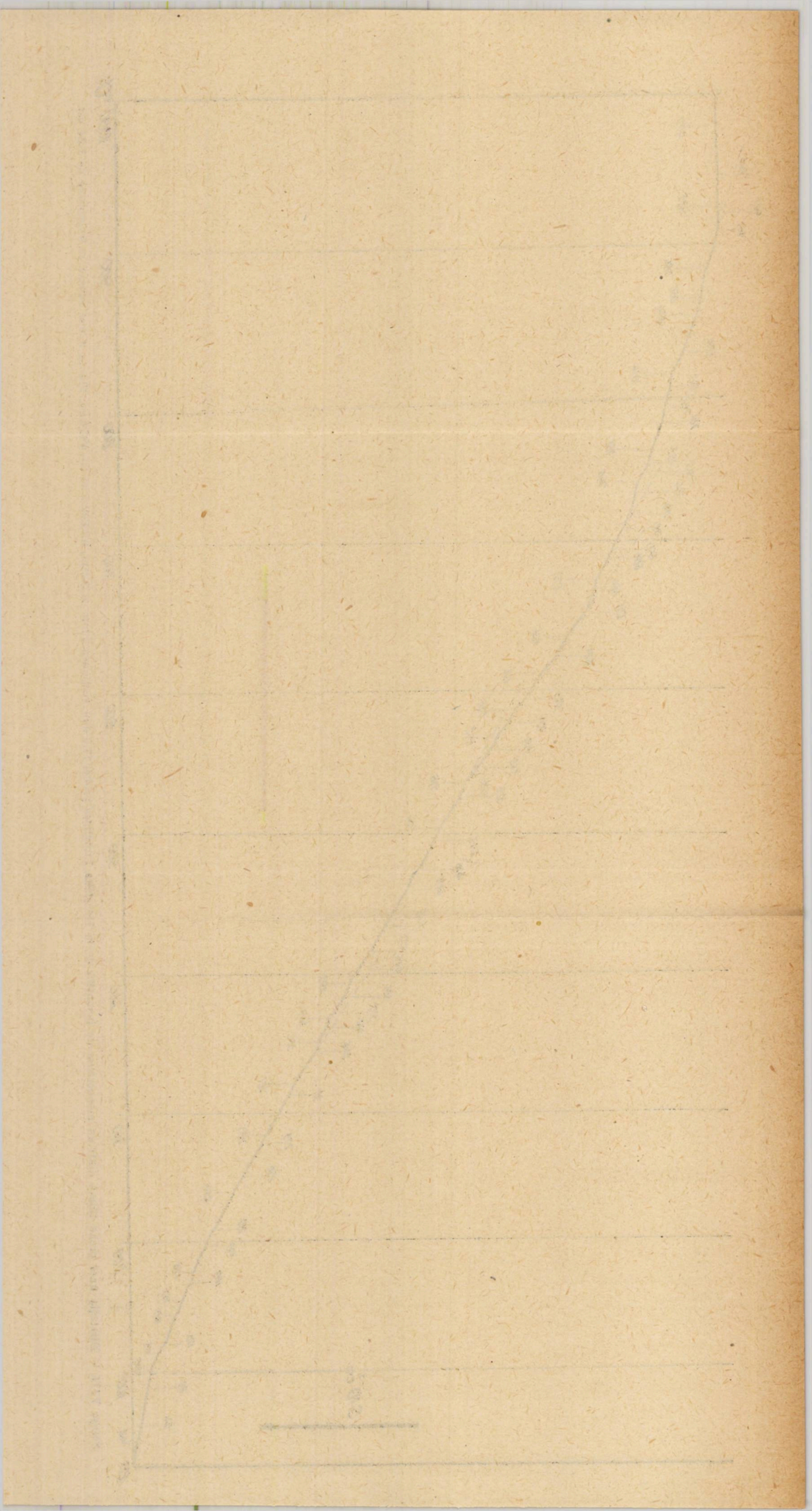


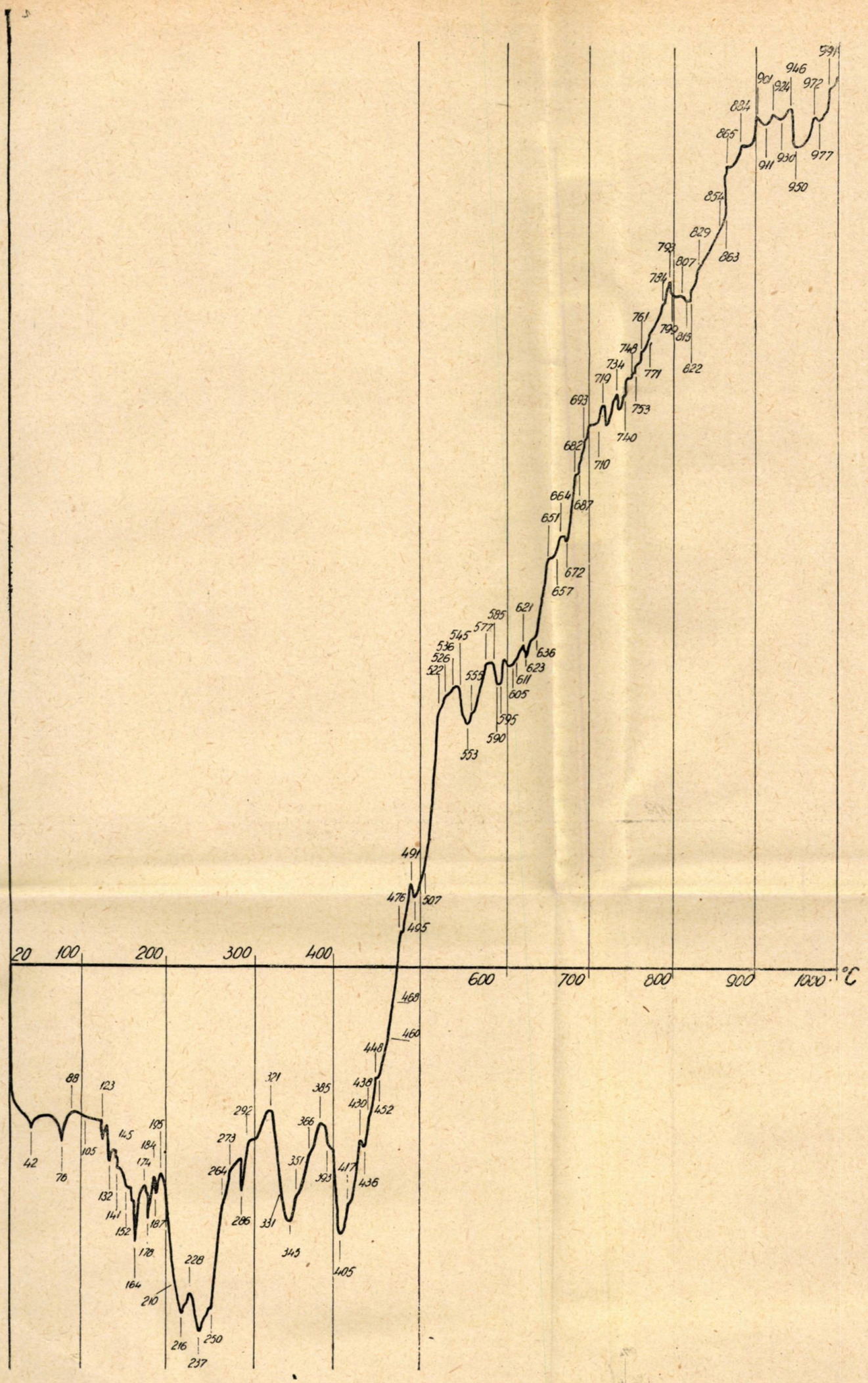
Planşa VII. — Diagrama endoelectrică a unei probe de magnetită de Kirunavara încălzită în vid cu 5°C/min. Probă de 25 mm² secţiune şi 15 mm lungime. Curentul I este

de la 20°C la 525°C la scara 1 mm = $2 \cdot 10^{-7}$ A,
de la 550°C la 760°C la scara 1 mm = $4 \cdot 10^{-7}$ A,
de la 770°C la 1000°C la scara 1 mm = $5{,}72 \cdot 10^{-7}$ A.

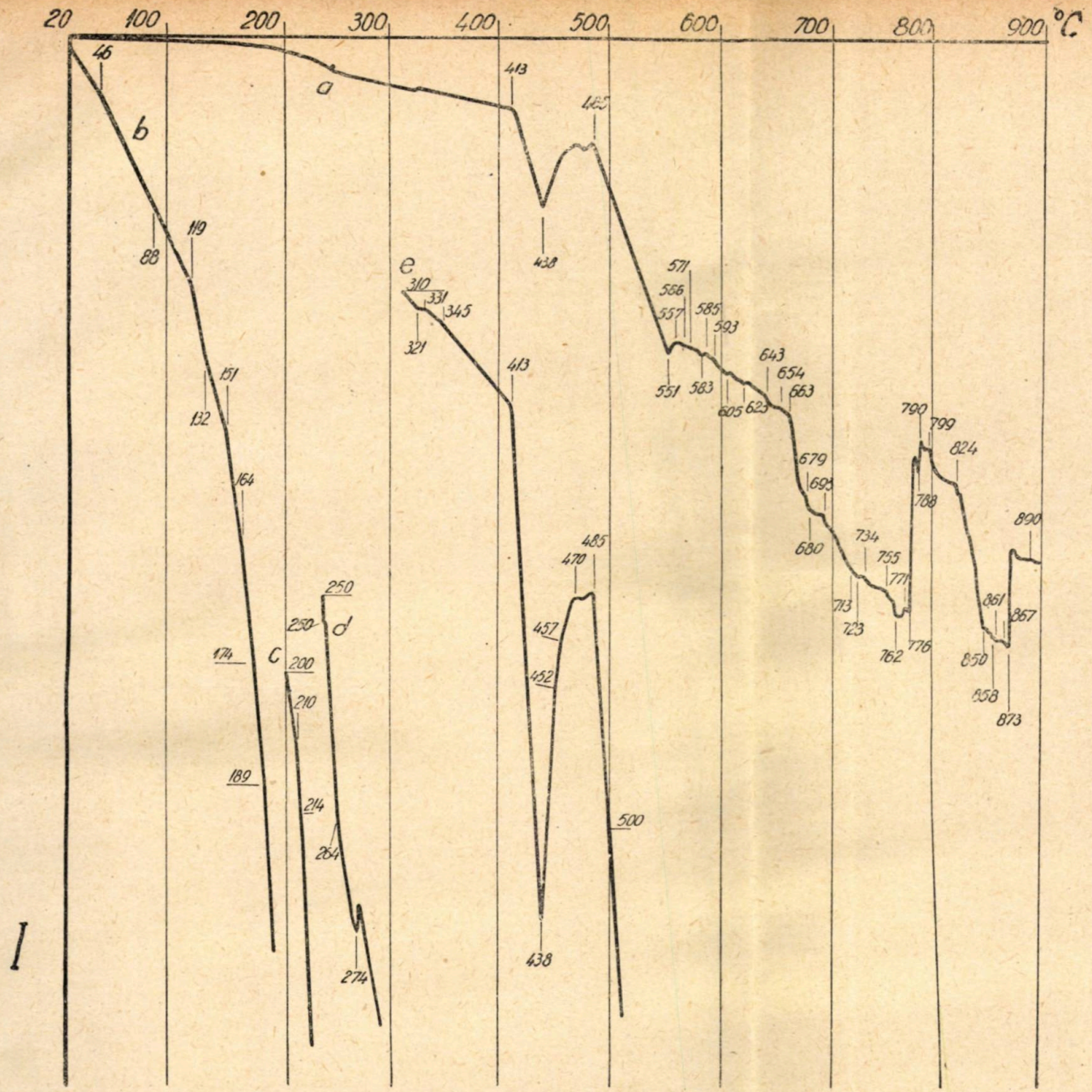


Planşa VIII. — Dilatația unei probe tăiată dintr-un monocristal de hematită de la Hărghita. Lungimea probei 17,5 mm, secțiunea 2 mm × 3 mm, încălzire cu 3—4°C/min. Planșa a fost redusă la imprimare de 1,34 ori.





Planşa IX. — Spectrul de temperatură al unui monocristal de hematită de Hărghita, încălzită în vid cu 5°C/min. Probă de 5 mm × 3 mm secţiune şi 9 mm lungime. Curentul în ordonată 1 mm = 0,88 . 10^{-9} A.



Planșa X. — Diagrama endoelectrică a unui fragment de monocristal de hematită de Hărghita încălzit în aer cu 5°C/min. Probă de 10 mm lungime și secțiune 3 mm × 1,5 mm. În curba *a* curentul I este la scara 1 mm = 10^{-7} A, în curba *b*, 1 mm = 0,88 . 10^{-9}, în curba *c*, 1 mm = 1,77 . 10^{-9} A, în curba *d*, 1 mm = 3,89 . 10^{-9} A și în curba *e*, 1 mm = 1,61 . 10^{-8} A.

prin conținutul de carbon și de siliciu, care sînt mai mici. Micșorarea conținutului de carbon și de siliciu a fost impusă de necesitatea de a crea condițiile pentru modificarea fontei și în același timp pentru a obține o structură cu grafit eutectic. Coeficientul de eutecticitate al fontei 2 este 0,93. Fonta 3 este aliată cu crom și nichel, iar fonta 4 este aliată cu crom și vanadiu. Ambele fonte au un conținut de siliciu relativ mare, respectiv 2,85% și 3,36%. Ridicarea conținutului de siliciu a fost determinată de necesitatea de a anula tendința de separare a cementitei în structura segmenților, ca urmare a prezenței cromului în fonta 3 și cromului și vanadiului în fonta 4, însă, a fost efectuată, pe cît posibil, numai în măsura în care a fost necesar a realiza condițiile pentru obținerea structurii dorite, în care grafitul să aibă formă și distribuție eutectică. Coeficientul de eutecticitate al fontei 3 este 0,98, iar cel al fontei 4 este 0,86.

Microstructura segmenților. Studiul microstructural a fost efectuat atît pe inelele brute de turnare, pentru aprecierea calității fontelor turnate, cît și pe fiecare segment experimentat pe motor. În cele ce urmează vom prezenta rezultatele studiului microstructurilor segmenților experimentați pe motor.

Microstructura segmenților etalon 1, turnați din fontă aliată cu cupru, constă din lamele de grafit, perlită fină, ferită în cantitate mică, și eutectic fosforos în rețea subțire.

În segmenții de compresie, în cea mai mare parte a secțiunii lor, lamelele de grafit au distribuție uniformă (fig. 2), în unele zone au o foarte ușoară tendință de rozetare (fig. 3), sînt mai mult curbilinii, decît rectilinii (fig. 4), și au dimensiuni care variază între 30—100 microni (fig. 4 și 5). În mijlocul secțiunii segmenților grafitul este punctiform cu distribuție eutectică.

În segmenții de ungere grafitul este de asemenea lamelar și are distribuție uniformă, în cea mai mare parte din secțiune, și distribuție în rozetă în mijlocul secțiunii. Dimensiunile lamelelor variază între 30—150 microni.

Perlita este foarte fină în segmenții de compresie și fină în cei de ungere (fig. 7, 8 și 9).

Ferita apare asociată cu grafitul lamelar, sub formă de insule mici și izolate, și îndeosebi cu grafitul eutectic sub formă de insule mari, și grupate (fig. 7 și 8).

În segmenții de ungere ferita apare în vecinătatea grafitului lamelar, ca și în segmenții de compresie, și în regiunile cu grafit rozetat, sub formă de insule numeroase, grupate și mari (fig. 9).

Microstructurile segmenților 2, 3 și 4, turnați din fonte modificate, aliate respectiv cu cupru, crom-nichel și crom-vanadiu, constau din grafit eutectic punctiform, lamele foarte fine de grafit, perlită foarte fină, ferită în cantitate extrem de mică și eutectic fosforos în rețea uniformă.

În segmenții de compresie 2, 3 și 4 majoritatea grafitului este punctiform, grafitul lamelar fin fiind repartizat la limitele formațiunilor eutectice (fig. 10, 11 și 12).

Forma și repartiția grafitului este uniformă pe întreaga secțiune a segmenților. Din figura 13, în care se arată forma și distribuția grafitului în mijlocul secțiunii segmentului de compresie 2_1, se constată că practic nu există deosebire între microstructura periferiei și mijlocului secțiunii segmenților.

În segmenții de ungere 2_5 și 2_6, grafitul ca formă și distribuție este în general similar cu grafitul din segmenții de compresie, cu deosebirea că lamelele de grafit sînt mai numeroase și mai mari (fig. 14).

În segmenții de ungere 3_5, 3_6, 4_5 și 4_6 grafitul în lamele fine se află în cantitate mai mare în comparație cu grafitul eutectic punctiform (fig. 15).

Perlita în segmenții 2, 3 și 4 este foarte fină (fig. 16—23).

În segmenții de compresie ferita apare în cantitate foarte mică, sub formă de insule punctiforme, în asociație cu grafitul eutectic (fig. 16, 17 și 18). În aceiași segmenți, în regiunile cu grafit lamelar, ferita lipsește cu desăvîrșire (fig. 19).

În segmenții de ungere ferita lipsește complet, chiar în formațiunile eutectice (fig. 20, 21, 22 și 23).

Tabela 2

Duritatea segmenților experimentați pe motor de tractor UTOS 26, pe banc de probă, timp de 2000 ore

Calitatea segmenților	Simbolul segmenților	Poziția și rolul segmenților	Duritatea segmenților H_{RB}
Segmenți din fontă aliată cu cupru, cu grafit lamelar uniform distribuit	1_1	compresie	98
	1_2	,,	98
	1_3	,,	98
	1_4	,,	98
	1_5	ungere	96
	1_6	,,	96
Segmenți din fontă aliată cu cupru, cu grafit eutectic	2_1	compresie	103
	2_2	,,	103
	2_3	,,	102
	2_4	,,	103
	2_5	ungere	100
	2_6	,,	100
Segmenți din fontă aliată cu crom și nichel, cu grafit eutectic	3_1	compresie	103
	3_2	,,	103
	3_3	,,	102
	3_4	,,	103
	3_5	ungere	99
	3_6	,,	100
Segmenți din fontă aliată cu crom și vanadiu, cu grafit eutectic	4_1	compresie	103
	4_2	,,	103
	4_3	,,	103
	4_4	,,	103
	4_5	ungere	100
	4_6	,,	100

Fig. 1. — Gradul de aglomerare a grafitului admis de GOST 2250-54.

Fig. 2. — Microstructura segmentului de compresie 1_3.

Lamele de grafit cu distribuție uniformă.
× 100; fără atac.

Fig. 3. — Microstructura segmentului de compresie 1_4.

Lamele de grafit cu distribuție uniformă și cu ușoară tendință de aglomerare.
× 100, fără atac.

Fig. 4. — Microstructura segmentului de compresie 1_2.

Lamele de grafit curbilinii, cu uşoară tendinţă de grupare.
× 100, fără atac.

Fig. 5. — Microstructura segmentului de compresie 1_1.

Lamele de grafit cu distribuţie uniformă, cu dimensiuni de 30—50 microni.
× 100, fără atac.

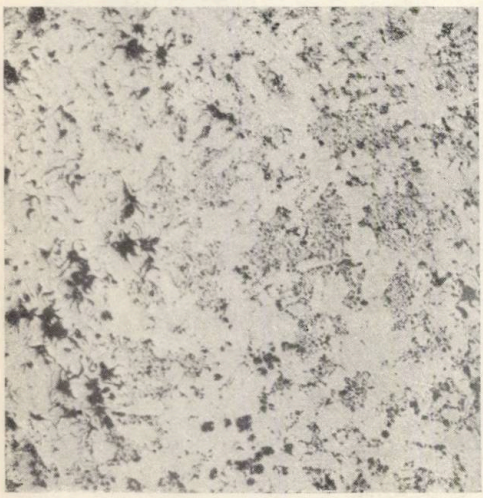


Fig. 6. — Microstructura segmentului de compresie 1_1 în mijlocul secţiunii.

Grafit eutectic punctiform.
× 100, fără atac.

Fig. 7. — Microstructura segmentului de compresie 1_1.

Lamele de grafit, perlită foarte fină, ferită în insule mici şi izolate şi eutectic fosforos.
× 500, atac nital 2%.

Fig. 8. — Microstructura segmentului de compresie 1_1, în mijlocul secțiunii.

Grafit eutectic, perlită foarte fină, insule numeroase și grupate de ferită și eutectic fosforos.
× 500, atac nital 2%.

Fig. 9 — Microstructura segmentului de ungere 1_5.

Grafit lamelar grupat, perlită fină, insule grosolane și numeroase de ferită și eutectic fosforos.
× 500, atac nital 2%.

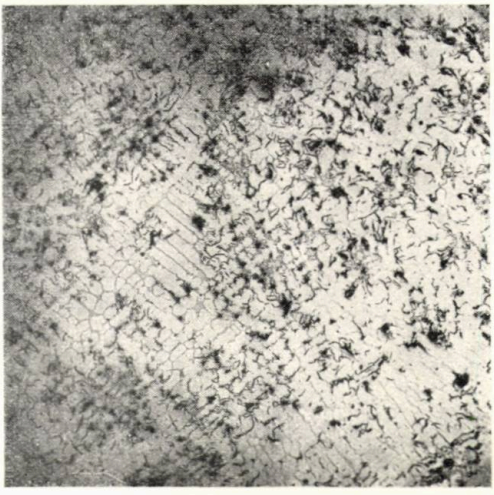


Fig. 10. — Microstructura segmentului de compresie 2_1.

Grafit eutectic, lamele fine de grafit la limitele formațiunilor eutectice și eutectic fosforos.
× 100, fără atac.

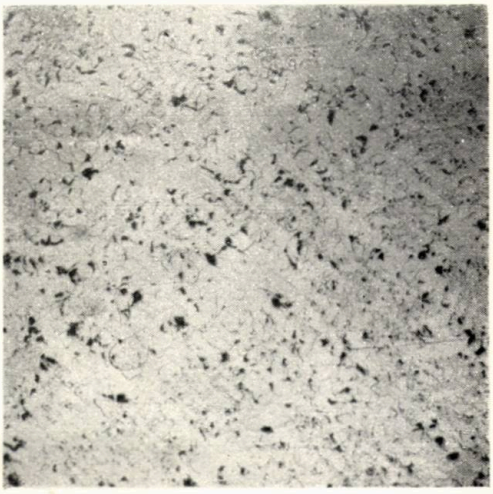


Fig. 11. — Microstructura segmentului de compresie 3_1.

Grafit eutectic și lamele fine de grafit la limitele formațiunilor eutectice.
100, fără atac.

Fig. 12. — Microstructura segmentului de compresie 4_1.

Grafit eutectic şi lamele fine de grafit la limitele formaţiunilor eutectice.
× 100, fără atac.

Fig. 13. — Microstructura mijlocului secţiunii segmentului de compresie 2_1.

Grafit eutectic şi lamele fine de grafit la limitele formaţiunilor eutectice.
× 100, fără atac.

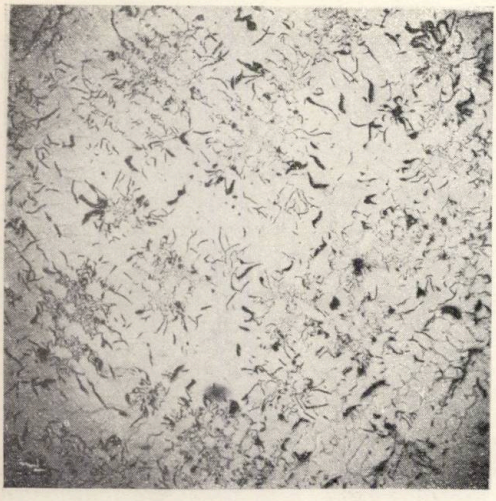


Fig. 14. — Microstructura segmentului de ungere 2_5.

Grafit eutectic, lamele fine de grafit la limitele formaţiunilor eutectice, şi eutectic fosforos.
× 100, fără atac.

Fig. 15. — Microstructura segmentului de ungere 4_5.

Grafit lamelar fin şi puţin grafit eutectic.
× 100, fără atac.

Fig. 16. — Microstructura segmentului de compresie 2_1.

Grafit, insule foarte mici de ferită asociate cu grafitul eutectic, perlită fină și eutectic fosforos.
× 500, atac nital 2%.

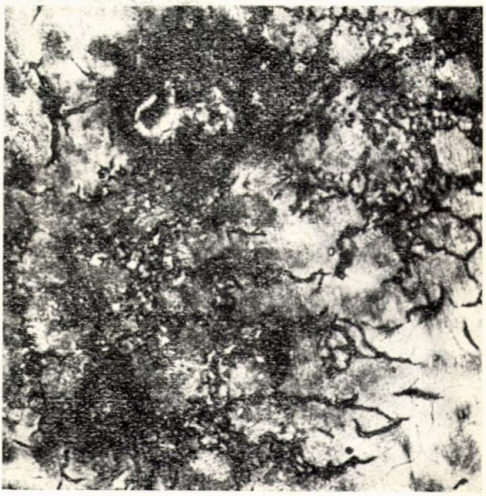


Fig. 17. — Microstructura segmentului de compresie 3_1.

Grafit, insule foarte mici de ferită, asociate cu grafitul eutectic, perlită foarte fină și eutectic fosforos.
× 500, atac nital 2%.

Fig. 18. — Microstructura segmentului de compresie 4_1.

Grafit, insule foarte mici de ferită, asociate cu grafitul eutectic, perlită foarte fină, și eutectic fosforos.
× 500, atac nital 2%.

Fig. 19. — Microstructura segmentului de compresie 3_1.

Grafit lamelar fin, perlită și eutectic fosforos.
× 500, atac nital 2%.

Fig. 20. — Microstructura segmentului de ungere 1_5.
Lamele de grafit, perlită și eutectic fosforos.
× 500, atac nital 2%.

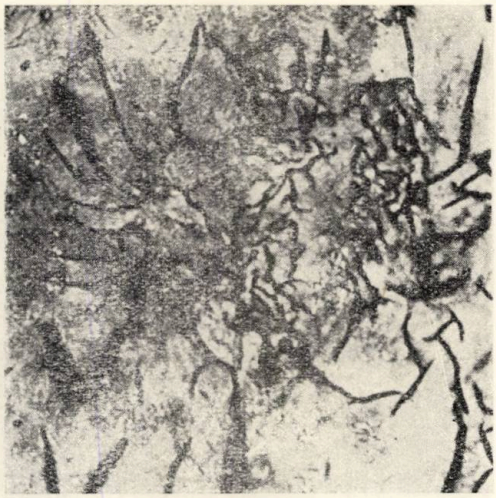


Fig. 21. — Microstructura segmentului de ungere 2_5.
Grafit eutectic perlită și eutectic fosforos.
× 500, atac nital 2%.

Fig. 22. — Microstructura segmentului de ungere 3_5.
Grafit în lamele fine, perlită fină și eutectic fosforos.
× 500, atac nital 2%.

Fig. 23. — Microstructura segmentului de ungere 4_5.
Grafit lamelar fin, perlită fină și eutectic fosforos.
× 500, atac nital 2%.

Eutecticul fosforos este repartizat în rețea fină în segmenții 2 și 3, similară cu cea din segmenții 1, și în rețea ceva mai groasă în segmenții 4.

Duritatea segmenților. Duritatea segmenților 1, cu grafit lamelar uniform distribuit, a fost 98 H_{RB} pentru cei de compresie și 96 H_{RB} pentru cei de ungere. Duritatea segmenților din fontă modificată, indiferent de compoziția chimică, a fost de 102 — 103 H_{RB} pentru cei de compresie și de 99—100 H_{RB} pentru cei de ungere. În tabelul 2, sînt cuprinse valorile durității segmenților experimentați pe motor.

Față de intervalul 96—106 H_{RB} prescris de standarde pentru duritatea segmenților de piston [7], [8], [9], [11], duritatea segmenților 1 se plasează la limită inferioară a intervalului, în timp ce duritatea segmenților 2, 3 și 4 este mai apropiată de limita superioară.

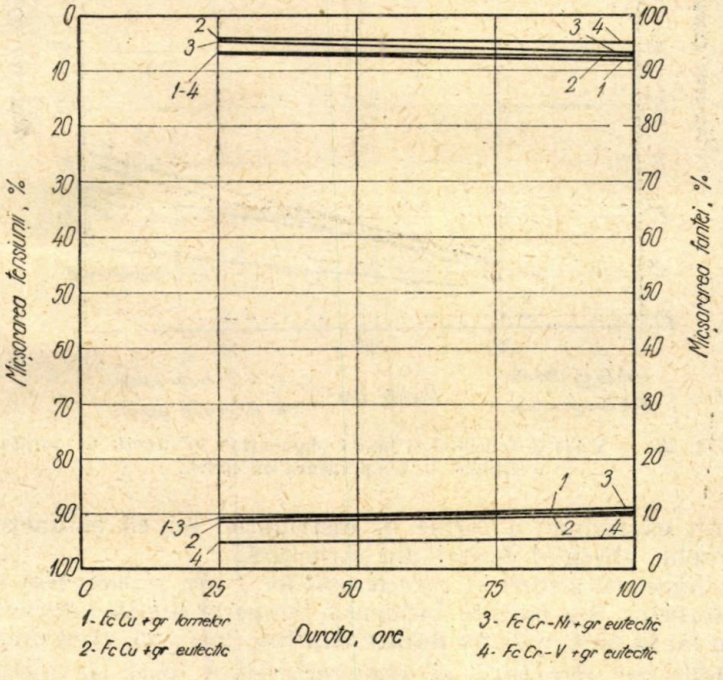


Fig. 24. — Variația tensiunii și fantei segmenților în funcție de durata de menținere la temperatura de 300°C.

Tensiunea segmenților. S-a determinat tensiunea diametrală. Față de intervalul 4 600—9 200 g, prescris de standarde pentru segmenții cu diametrul de 100 mm, valorile tensiunii segmenților din fontă cu grafit lamelar uniform distribuit se plasează către limita inferioară, iar valorile tensiunii segmenților din fontă cu grafit eutectic tind către limita superioară. În tabela 6 sînt cuprinse valorile tensiunii segmenților experimentați pe motor. Se observă că pentru segmenții de compresie, valoarea

maximă pentru segmenţii din fontă cu grafit lamelar este 6 900 g., în timp ce valoarea minimă pentru cei din fontă cu grafit eutectic este 7 450 g. Valorile ridicate ale tensiunii segmenţilor cu grafit eutectic se explică atît prin acţiunea redusă a grafitului de micşorare a secţiunii

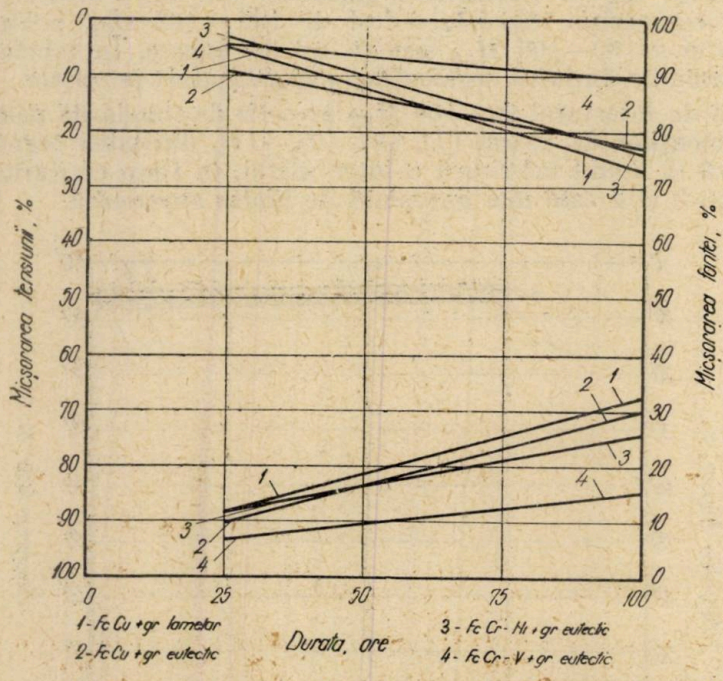


Fig. 25. — Variaţia tensiunii şi fantei segmenţilor în funcţie de durata de menţinere la temperatura de 400°C.

segmenţilor, ca urmare a formei şi distribuţiei lui, cît şi fineţei perlitei şi, în deosebi, absenţei feritei din structură.

Stabilitatea structurii şi caracteristicilor fizice şi mecanice sub acţiunea temperaturii. S-a studiat influenţa temperaturii în intervalul 300—500°C, din 50 în 50°C, pentru durate cuprinse între 25—100 ore.

Stabilitatea structurii şi caracteristicilor fizice şi mecanice s-a determinat prin măsurarea tensiunii diametrale şi fantei segmenţilor, înainte şi după tratamentul termic al acestora, în condiţiile specificate, în stare comprimată, introduşi în bucşe din cămăşi de cilindru. Pentru prevenirea oxidării, bucşele au fost bine etanşeizate, cu capace şi material refractar şi în interiorul lor s-a introdus bumbac îmbibat cu ulei. Pentru fiecare calitate de segmenţi, în toate determinările, s-au folosit cîte patru segmenţi.

În figurile 24, 25 şi 26 se arată influenţa duratei de menţinere a segmenţilor la temperaturile 300, 400 şi 500°C asupra tensiunii diametrale şi fantei. Comparînd segmenţii 1 şi 2 din fontă aliată cu cupru, consta-

tăm că între stabilitatea termică a segmenților 2, cu grafit eutectic și aceea a segmenților 1, cu grafit lamelar, nu există o deosebire esențială. În ceea ce privește influența elementelor de aliere reiese clar că cea mai bună stabilitate termică este imprimată de crom și vanadiu. Segmenții

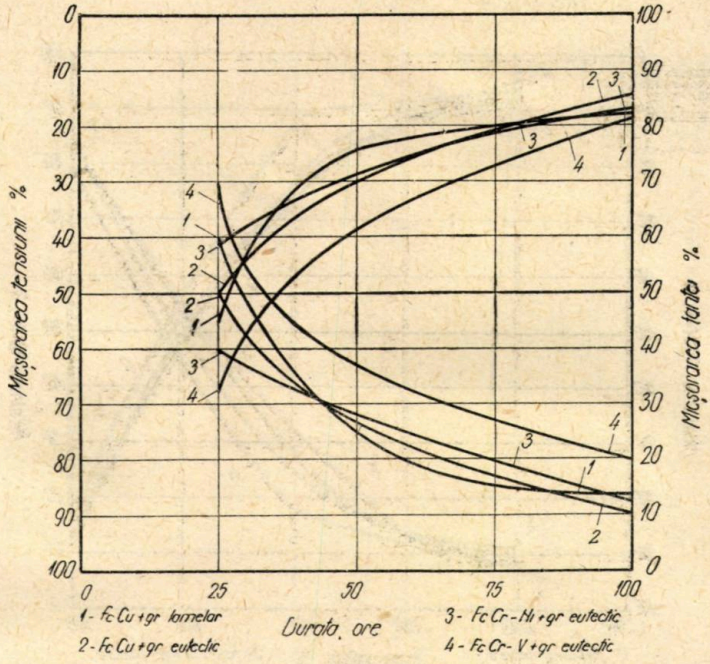


Fig. 26. — Variația tensiunii și fantei segmenților în funcție de durata de menținere la temperatura de 500°C.

din fontă aliată cu crom și nichel se plasează între cei cu crom-vanadiu și cei cu cupru, cu observația că deosebirea între stabilitatea termică a segmenților din fontă aliată cu crom și nichel și aceea a sgementilor din fontă aliată cu cupru, în deosebi la 300—350°C, este practic neglijabilă.

Aceste concluzii sînt puse în evidență și de curbele din figura 27, care ilustrează influența temperaturii asupra tensiunii diametrale și asupra fantei segmenților, pentru o durată de menținere de 100 ore.

Rezistența la uzură. Pentru determinarea rezistenței la uzură, segmenții au fost experimentați pe un motor de tractor, tipul UTOS 26, de 45 CP, pe banc de probă.

Pe pistonul 1 au fost montați segmenți din fontă aliată cu cupru, cu grafit lamelar uniform distribuit; pe pistonul 2 au fost montați seg-

menţi din fontă aliată cu cupru, cu grafit eutectic ; pe pistonul 3 segmenţi din fontă aliată cu crom şi nichel, cu grafit eutectic, iar segmenţii de pe pistonul 4 au fost din fontă aliată cu crom şi vanadiu, cu grafit eutectic.

Experimentarea segmenţilor a durat 2 000 ore. După perioada de rodaj de 60 ore, după 1 000 ore şi final au fost determinate următoarele

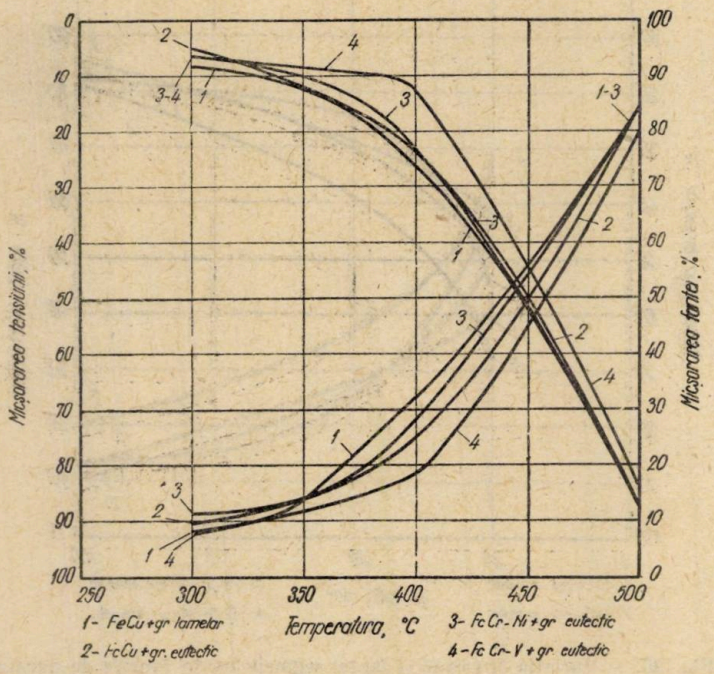


Fig. 27. — Variaţia tensiunii şi fantei segmenţilor în funcţie de temperatură, pentru o durată de menţinere de 100 ore.

caracteristici ale segmenţilor: greutatea, tensiunea diametrală, fanta, grosimea şi grosimea radială. După fiecare din etapele citate a fost determinată şi uzura cilindrilor.

În timpul experimentării, în mod continuu, funcţionarea motorului a fost controlată. În tabela 3 sînt cuprinse caracteristicile de funcţionare a motorului, din 100 în 100 ore.

Luînd în considerare consumul de ulei, care a scăzut în timpul experimentării de la 0,130 litri/oră la 0,065 litri/oră putem face aprecierea că în ansamblul lor segmenţii au avut o comportare foarte bună.

Remarcăm că valorile obţinute pentru caracteristicile segmenţilor sînt concordante între ele pentru diferitele etape ale experimentării şi că variaţia valorilor tuturor caracteristicilor are loc în acelaşi sens.

În tabelele 4, 5 și 6 și în figurile 28—30 este arătată uzura segmenților — exprimată prin micșorarea greutății, creșterea fantei și micșorarea tensiunii diametrale — în timpul experimentării.

Tabela 3

Caracteristicile de funcționare ale motorului de tractor UTOS 26, în timpul celor 2000 ore de experimentare, pe banc de probă

Durata ore	Turația medie rot/min	Cuplul kgm	Puterea corectată CP.	Consum specif. de motorină g/CP.h	Consum de ulei l/oră	OBS.
100	1525	20,9	46,2	213	0,130	După fiecare oră de funcționare sub sarcină s-au efectuat cîte 10 reprize supracuplu de 28,7 kgm, urmate de reprize în gol la turație maximă de 1600 rot/min (s-a urmărit solicitarea arborelui motor).
200	1520	20,8	45,8	213	0,128	
300	1520	20,8	45,8	210	0,120	
400	1520	20,8	45,8	210	0,141	
500	1510	20,4	45,0	213	0,122	
600	1510	20,4	45,0	213	0,115	
700	1510	20,4	45,0	213	0,085	
800	1510	20,4	45,0	213	0,090	
900	1510	20,3	44,6	206	0,088	
1000	1510	20,5	45,0	213	0,100	
1100	1520	20,8	46,2	209	0,090	
1200	1525	21,1	46,7	207	0,080	
1300	1530	21,1	46,5	203	0,095	
1400	1530	21,2	47,0	202	0,070	
1500	1530	21,5	47,1	202	0,070	
1600	1525	20,5	45,2	212	0,060	
1700	1520	20,4	45,2	212	0,060	
1800	1525	20,8	45,8	212	0,050	
1900	1525	20,4	45,2	212	0,065	
2000	1530	20,5	45,5	207	0,065	
Caracteristicile obținute după 2000 ore	1500	22,6	48,8	207		O repriză completă (sarcină + gol)

Luînd în considerare valorile medii ale uzurii segmenților, constatăm că cea mai mare rezistență la uzură o au segmenții din fontă aliată cu cupru, cu grafit eutectic. În ordinea descrescîndă a rezistenței la uzură urmează segmenții din fontă aliată cu cupru, cu grafit lamelar, cu distribuție uniformă, segmenții din fontă aliată cu crom și vanadiu și segmenții din fontă aliată cu crom și nichel. Segmenții din fontă aliată cu cupru și segmenții din fontă aliată cu crom și vanadiu nu se deosebesc sensibil în ceea ce privește rezistența la uzură. În schimb, segmenții din fontă aliată cu crom și nichel au o rezistență la uzură cu mult mai mică, de 3—4 ori, față de rezistența la uzură a celorlalți segmenți.

Dacă comparăm rezistența la uzură a segmenților în funcție de uzura primului segment de compresie, constatăm că primul și ultimul loc pe scara rezistenței la uzură sînt ocupate, ca și anterior, de segmenții 2, din fontă aliată cu cupru cu grafit eutectic și de segmenții 4, din fontă aliată cu crom și nichel cu grafit eutectic. Însă locurile 2 și 3 nu sînt

Tabela 4

Micşorarea greutăţii segmenţilor în cursul experimentării pe motor de tractor UTOS 26, pe banc de probă

Calitatea segmenţilor	Rolul şi poziţia segmenţilor	Simbolul segmenţilor	Variaţia greutăţii segmenţilor							OBSERVAŢII
			Greutatea iniţială g	Greutatea după 1000 ore g	Micşorarea greutăţii după 1000 ore		Greutatea după 2000 ore g	Micşorarea greutăţii după 2000 ore		
					g	%		g	%	
Segmenţi din fontă aliată cu cupru, cu grafit lamelar uniform distribuit	Compresie	1_1	28,6742	28,0802	0,5940	2,071	27,6838	0,9904	3,450	
	,,	1_2	28,2245	28,1478	0,0767	0,272	28,0966	0,1279	0,453	
	,,	1_3	28,3442	28,2735	0,0707	0,250	28,2056	0,1386	0,489	
	,,	1_4	28,2442	28,1950	0,0494	0,174	28,1618	0,0824	0,289	
	ungere	1_5	37,5536	37,4734	0,0802	0,213	37,4080	0,1456	0,388	
	,,	1_6	37,2292	37,1136	0,1156	0,310	37,0870	0,1422	0,382	
					0,1644	0,548		0,271	0,908	Uzura medie a segmenţilor
Segmenţi din fontă aliată cu cupru, cu grafit eutectic	Compresie	2_1	28,3662	27,8934	0,4728	1,670	27,5868	0,7794	2,749	
	,,	2_2	28,9888	28,8766	0,1122	0,385	28,8200	0,1688	0,583	
	,,	2_3	28,8947	28,8212	0,0735	0,254	28,7897	0,1050	0,364	
	,,	2_4	28,4214	28,3608	0,0606	0,212	28,3376	0,0838	0,294	
	ungere	2_5	36,8668	36,7220	0,1448	0.393	36,6676	0,1992	0,510	
	,,	2_6	37,3850	37,3372	0,0478	0,128	37,3054	0,0796	0,213	
					0,1519	0,507		0,236	0,785	Uzura medie a segmenţilor
Segmenţi din fontă aliată cu crom şi nichel, cu grafit eutectic	Compresie	3_1	28,6342	27,2782	1,3560	4,735	26,0254	2,5088	8,780	
	,,	3_2	28,8560	28,4308	0,4252	1,473	27,9524	0,9036	3,120	
	,,	3_3	29,0534	28,7944	0,2590	0,891	28,0805	0,9729	3,342	
	,,	3_4	28,4678	28,2065	0,2613	0,917	27,9348	0,5330	1,870	
	ungere	3_5	34,7176	34,4950	0,2226	0,644	34,3202	0,3974	1,144	
	,,	3_6	36,5672	36,4356	0,1316	0,360	36,3720	0,1952	0,534	
					0,4426	1,503		0,918	3,133	Uzura medie a segmenţilor
Segmenţi din fontă aliată cu crom şi vanadiu, cu grafit eutectic	Compresie	4_1	27,9530	27,4206	0,5324	1,904	27,1290	0,8240	2,947	
	,,	4_2	28,1368	27,9289	0,2079	0,739	27,8639	0,2729	0,972	
	,,	4_3	27,3394	27,1806	0,1588	0,580	27,1575	0,1819	0,666	
	,,	4_4	27,1786	27,0320	0,1466	0,539	27,1655	0,1621	0,597	
	ungere	4_5	35,7238	35,6282	0,0956	0,267	35,5770	0,1468	0,412	
	,,	4_6	36,4264	36,3880	0,0384	0,106	36,3568	0,0696	0,191	
					0,1966	0,689		0,276	0,964	Uzura medie a segmenţilor

Tabela 5

Creşterea fantei segmenţilor în cursul experimentării pe motor de tractor UTOS 26, pe banc de probă

Calitatea segmenţilor	Rolul şi poziţia segmenţilor	Simbolul segmenţilor	Variaţa fantei segmenţilor							OBSERVAŢII
			Fanta iniţială mm	Fanta după 1000 ore mm	Creşterea fantei după 1000 ore		Fanta după 2000 ore mm	Creşterea fantei după 2000 ore		
					mm	%		mm	%	
Segmenţi din fontă aliată cu cupru, cu grafit lamelar uniform distribuit	Compresie	1_1	0,68	1,05	0,37	54,40	1,10	0,42	61,80	
	,,	1_2	0,65	0,70	0,05	7,69	0,80	0,15	23,10	
	,,	1_3	0,64	0,70	0,06	9,37	0,80	0,16	25,00	
	,,	1_4	0,65	0,65	0,00	0,00	0,70	0,05	7,70	
	ungere	1_5	0,90	0,95	0,05	5,55	1,00	0,10	11,10	
	,,	1_6	0,81	0,90	0,09	11,10	0,98	0,17	21,00	
					0,10	14,68		0,18	24,95	Uzura medie a segmenţilor
Segmenţi din fontă aliată cu cupru, cu grafit eutectic	Compresie	2_1	0,69	0,97	0,28	40,60	1,00	0,31	45,00	
	,,	2_2	0,63	0,70	0,07	11,10	0,80	0,17	27,00	
	,,	2_3	0,60	0,62	0,02	3,33	0,70	0,10	16,66	
	,,	2_4	0,69	0,70	0,01	1,45	0,80	0,11	15,95	
	ungere	2_5	0,88	1,00	0,12	13,63	1,00	0,12	13,63	
	,,	2_6	0,75	0,80	0,05	6,67	0,85	0,10	13,33	
					0,09	16,13		0,15	21,93	Uzura medie a segmenţilor
Segmenţi din fontă aliată cu crom şi nichel, cu grafit eutectic	Compresie	3_1	0,74	1,60	0,86	116,20	2,65	1,91	258,00	
	,,	3_2	0,63	1,10	0,47	74,60	1,35	0,72	114,20	
	,,	3_3	0,64	0,90	0,26	40,60	1,40	0,76	118,70	
	,,	3_4	0,60	1,00	0,40	66,70	1,05	0,45	75,00	
	ungere	3_5	0,83	1,00	0,17	20,48	1,15	0,32	38,55	
	,,	3_6	0,80	0,95	0,15	18,75	0,95	0,15	18,75	
					0,38	56,22		0,72	103,80	Uzura medie a segmenţilor
Segmenţi din fontă aliată cu crom şi vanadiu, cu grafit eutectic	Compresie	4_1	0,93	1,35	0,42	45,16	1,40	0,47	50,53	
	,,	4_2	0,83	0,93	0,10	12,05	0,97	0,14	16,86	
	,,	4_3	0,88	0,95	0,07	7,95	0,97	0,09	10,22	
	,,	4_4	0,80	0,90	0,10	12,50	0,95	0,15	18,75	
	ungere	4_5	1,25	1,35	0,10	8,00	1,45	0,20	16,00	
	,,	4_6	1,10	1,15	0,05	4,54	1,20	0,10	9,09	
					0,14	15,00		0,19	20,24	Uzura medie a segmenţilor

Tabela 6

Micşorarea tensiunii diametrale a segmenţilor în cursul experimentării pe motor de tractor UTOS 26, pe banc de probă

Calitatea segmenţilor	Rolul şi poziţia segmenţilor	Simbolul segmenţilor	Variaţia tensiunii segmenţilor							OBSERVAŢII
			Tensiunea iniţială g	Tensiunea după 1000 ore g	Micşorarea tensiunii după 1000 ore		Tensiunea după 2000 ore g	Micşorarea tensiunii după 2000 ore		
					g	%		g	%	
Segmenţi din fontă aliată cu cupru, cu grafit lamelar uniform distribuit	Compresie	1_1	6 900	6 330	570	8,40	6 290	610	8,85	
	,,	1_2	5 550	5 000	550	9,90	4 900	650	11,70	
	,,	1_3	5 850	5 580	270	4,62	5 530	320	5,47	
	,,	1_4	5 500	5 340	160	2,91	5 290	210	3,82	
	ungere	1_5	5 160	5 050	110	2,13	5 000	160	3,10	
	,,	1_6	5 370	5 100	270	5,02	5 050	320	5,96	
					321	5,49		378	6,48	Uzura medie a segmenţilor
Segmenţi din fontă aliată cu cupru cu grafit eutectic	Compresie	2_1	9 400	9 320	80	0,85	9 270	130	1,39	
	,,	2_2	8 570	8 490	80	0,94	8 400	170	1,98	
	,,	2_3	8 860	8 750	110	1,24	8 750	110	1,24	
	,,	2_4	8 850	8 550	300	3,39	8 530	320	3,62	
	ungere	2_5	6 750	6 570	180	2,67	6 550	200	2,96	
	,,	2_6	7 600	7 470	130	1,71	7 400	200	2,63	
					136	1,80		188	2,30	Uzura medie a segmenţilor
Segmenţi din fontă aliată cu crom şi nichel, cu grafit eutectic	Compresie	3_1	8 800	8 650	150	1,71	6 350	2 450	27,90	
	,,	3_2	8 650	8 570	80	0,93	7 350	1 300	15,00	
	,,	3_3	8 260	7 660	600	7,26	6 660	1 600	19,35	
	,,	3_4	7 990	7 680	310	3,89	7 050	940	11,78	
	ungere	3_5	5 900	5 690	210	3,56	5 600	300	5,08	
	,,	3_6	8 600	8 290	310	3,61	8 000	600	6,80	
					276	3,49		1 198	14,31	Uzura medie a segmenţilor
Segmenţi din fontă aliată cu crom şi vanadiu, cu grafit eutectic	Compresie	4_1	8 850	8 670	180	2,02	8 200	650	7,35	
	,,	4_2	8 200	7 880	320	3,90	7 650	550	6,70	
	,,	4_3	8 350	8 000	350	4,19	7 780	570	6,83	
	,,	4_4	7 450	7 200	250	3,35	6 600	850	11,40	
	ungere	4_5	7 550	7 400	150	1,98	7 050	500	6,63	
	,,	4_6	7 200	7 000	200	2,78	6 400	800	11,10	
					241	3,07		653	8,33	Uzura medie a segmenţilor

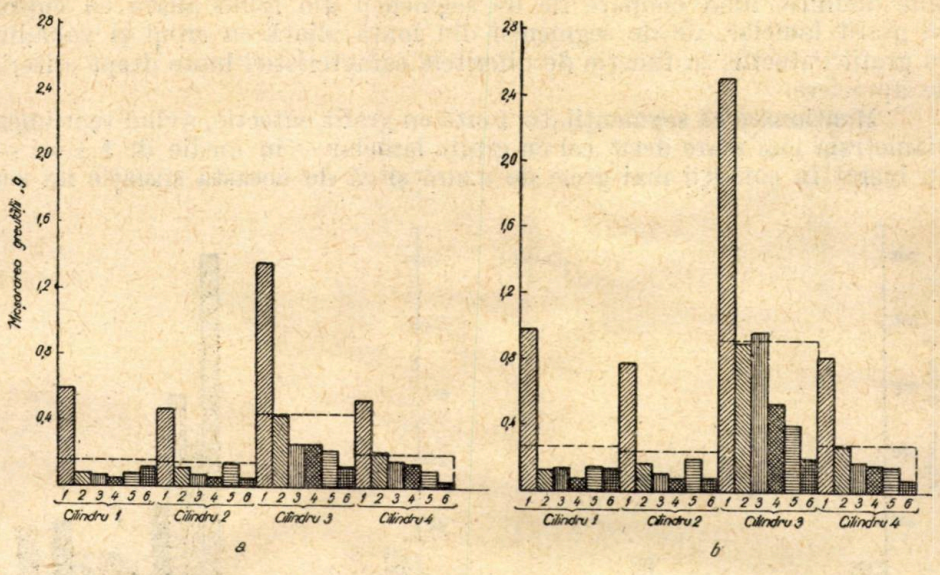


Fig. 28. — Micșorarea greutății segmenților experimentați pe tractor UTOS 26, pe banc de probă : *a*) după 1 000 ore ; *b*) după 2 000 ore.

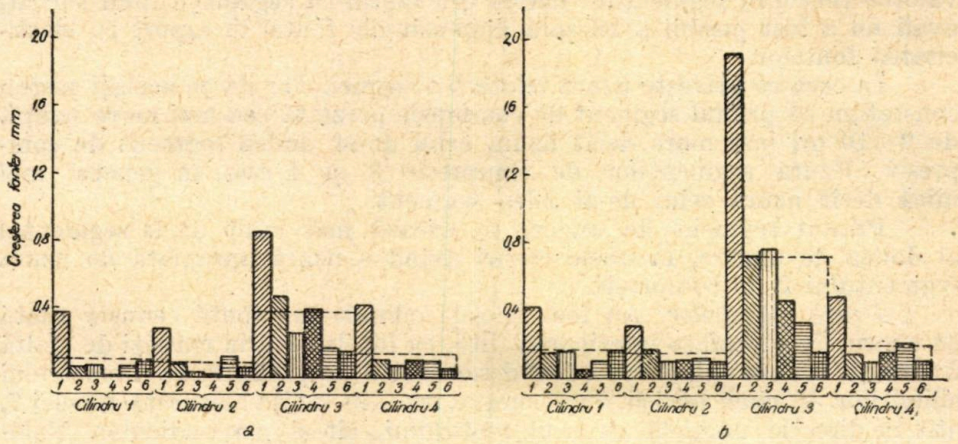


Fig. 29. — Creșterea fantei segmenților experimentați pe tractor UTOS 26, pe banc de probă : *a*) după 1 000 ore ; *b*) după 2 000 ore.

bine definite, fiind ocupate fie de segmenţii din fontă aliată cu cupru cu grafit lamelar, fie de segmenţii din fontă aliată cu crom şi vanadiu cu grafit eutectic, în funcţie de diferitele caracteristici luate drept criterii de apreciere.

Menţionăm că segmenţii din fontă cu grafit eutectic, avînd tensiunea diametrală mai mare decît cei cu grafit lamelar — în medie de 1,5 ori — au lucrat în condiţii mai grele de uzură şi că de această situaţie nu s-a

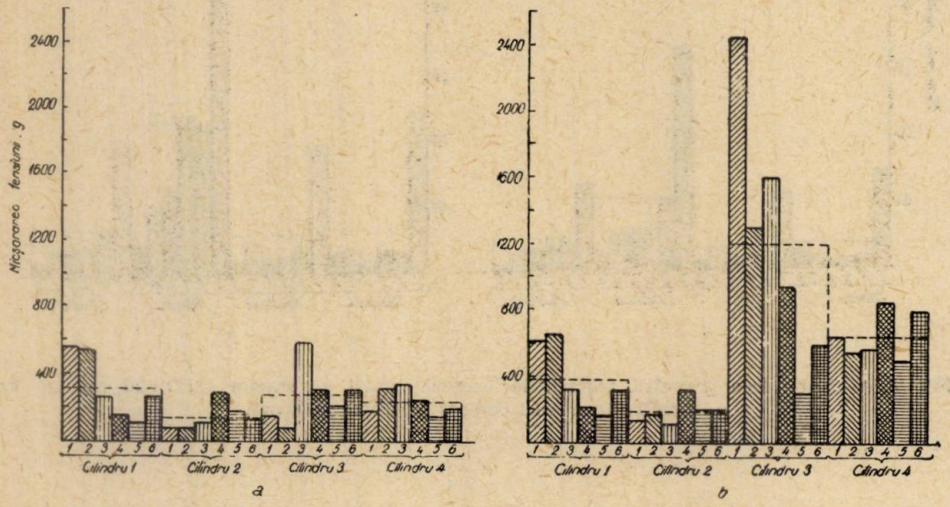


Fig. 30. — Micşorarea tensiunii segmenţilor experimentaţi pe tractor UTOS 26, pe banc de probă : *a*) după 1 000 ore ; *b*) după 2 000 ore.

ţinut seama în aprecierea comportării segmenţilor. Deosebirea între valorile tensiunii segmenţilor derivă din faptul că segmenţii fiind turnaţi ovali nu a fost posibil a micşora dimensiunile fontei în raport cu elasticitatea fontelor.

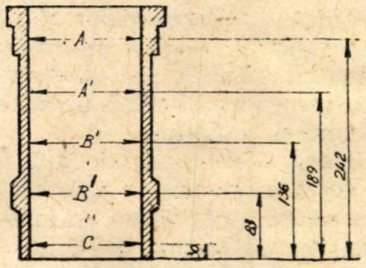
În ceea ce priveşte uzura relativă a segmenţilor de pe acelaşi piston constatăm că primul segment de compresie prezintă cea mai mare uzură, de 2—10 ori mai mare decît uzura celui de-al doilea segment de compresie. Uzura segmenţilor de compresie 3 şi 4 este, în general, mai mică decît uzura celui de-al 2-lea segment.

Primul segment de ungere se uzează mai mult decît segmentul al doilea de ungere, în unele cazuri avînd o uzură apropiată de uzura segmentului 2 de compresie.

Uzura cilindrilor. Au fost folosiţi cilindri din fontă cenuşie aliată cu cupru, cu suprafaţa interioară călită, cu încălzire prin curenţi de înaltă frecvenţă. Uzura cilindrilor a fost determinată prin măsurarea diametrului cilindrilor, în cinci poziţii, după cum se arată în schiţa alăturată tabelei 7, atît în direcţie paralelă cu axul motorului, cît şi perpendicular. Valorile medii ale uzurii sînt cuprinse în tabela 7. În general, uzura cilindrilor este mică, inferioară valorii de 0,02 mm [8]. Cilindrul 4 prezintă după

2 000 ore cea mai mare uzură, 0,019 mm, iar cilindrul 2 are o uzură apropiată, de 0,017 mm. Cilindrul 1 are o uzură de 0,012 mm, iar cilindrul 3 prezintă cea mai mică uzură, 0,008.

Tabela 7



Uzura cilindrilor în cursul experimentării segmenților pe motor de tractor UTOS 26, pe banc de probă

Nr. cilindrului	Diametrul măsurat	Diametrul inițial mm	Diametrul după 1000 ore mm	Uzura după 1000 ore mm	Diametrul după 2000 ore mm	Uzura după 2000 ore mm
1	*A*	105,030	105,035	0,005	105,042	0,012
	B	105,057	105,044	—0,013	105,062	0,005
	C	105,052	105,060	0,008	105,060	0,008
2	*A*	105,033	105,036	0,003	105,050	0,017
	B	105,035	105,026	—0,009	105,041	0,006
	C	105,027	105,020	—0,007	105,025	—0,002
3	*A*	105,037	105,037	0,000	105,045	0,008
	B	105,060	105,042	—0,018	105,059	—0,001
	C	105,062	105,055	—0,007	105,065	0,003
4	*A*	105,051	105,055	0,004	105,070	0,019
	B	105,070	105,057	—0,013	105,070	0,000
	C	105,045	105,014	—0,031	105,040	—0,005

Concluzii. Avînd ca obiectiv stabilirea influenței microstructurii și în deosebi a formei și distribuției grafitului asupra caracteristicilor fizice și mecanice ale segmenților de piston, turnați individual din fonte aliate, prezenta lucrare stabilește pe baza rezultatelor obținute în urma studiilor de laborator și experimentării segmenților pe un motor de tractor, pe banc de probă, următoarele concluzii :

1. În microstructura segmenților din fontă aliată cu cupru, sau cu crom și nichel sau cu crom și vanadiu, grafitul eutectic nu este asociat decît cu cantități foarte mici de ferită, sub formă de insule mici și izolate, iar perlita este foarte fină.

2. Tensiunea şi duritatea segmenţilor din fonte aliate cu cupru sau cu crom şi nichel sau cu crom şi vanadiu cu grafit eutectic au valori mai mari decît tensiunea şi duritatea segmenţilor din fonte cu grafit lamelar uniform distribuit; în general, au valori apropiate de limita superioară a prescripţiilor din standarde.

3. Stabilitatea termică a microstructurii şi corespunzător a proprietăţilor fizice şi mecanice ale segmenţilor din fonte aliate, cu grafit eutectic, este cel puţin egală cu aceea a microstructurii segmenţilor cu grafitul lamelar, uniform distribuit, cu aceeaşi compoziţie chimică. O influenţă remarcabilă asupra stabilităţii termice a microstructurii o are alierea fontei cu crom şi vanadiu.

4. Rezistenţa la uzură a segmenţilor din fonte aliate, cu grafit eutectic, este mai mare decît rezistenţa la uzură a segmenţilor cu aceeaşi compoziţie chimică, însă cu grafit lamelar, uniform distribuit.

5. Calitatea segmenţilor de piston, din fonte aliate cu unul sau mai multe elemente din grupa cupru, crom, vanadiu, este determinată în esenţă de microstructura de bază şi anume de fineţea perlitei, de cantitatea şi distribuţia feritei şi eutecticului fosforos, precum şi de stabilitatea microstructurii sub influenţa temperaturii desvoltate în cilindrii motori.

6. Influenţa formei şi distribuţiei grafitului, precum şi a compoziţiei chimice este secundară şi se manifestă numai în măsura în care determină calitatea microstructurii de bază.

7. În cazul segmenţilor din fonte aliate, tratamentul de modificare este necesar, întrucît îmbunătăţeşte structura de bază şi face posibilă turnarea individuală a segmenţilor, din fonte cu un coeficient mic de eutecticitate.

8. Influenţa alierii fontei cu crom şi nichel asupra calităţii segmenţilor de piston, cu grafit eutectic, este inferioară faţă de aceea exercitată de alierea cu cupru sau cu crom şi vanadiu.

Autorii aduc, şi pe această cale, vii mulţumiri conducerii Uzinei de Tractoare „Ernst Thälmann", din Braşov, pentru concursul dat, prin ing. Fechete Alexandru şi Andreescu Teodor, în lucrările de turnarea, prelucrarea şi experimentarea segmenţilor.

Primită la redacţie la data de 8 septembrie 1960.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФОРМЫ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГРАФИТА НА КАЧЕСТВО ПОРШНЕВЫХ СЕГМЕНТОВ ИЗ ЛЕГИРОВАННЫХ ЧУГУНОВ

РЕЗЮМЕ

Главным объектом исследования является установление влияния эвтектического графита на характерстики поршневых сегментов. В настоящее время присутствие эвтектического граффита в микроструктуре сегментов не допустимо, так как считается, что он имеет отрицатель-

ное влияние на сопротивление износу и на термическую устойчивость структуры, на физические и механические свойства. Основной идеей, породившей данные исследования, явилось то, что отрицательный эффект эвтектического графита на сопротивление износу является не прямым, а косвенным, благодаря тому факту, что в большинстве случаев он соединен с большими скоплениями феррита и, что этот эффект в присутствии антиграфитизирующих элементов не проявляется.

Исследования проводились с сегментами из чугунов, легированных медью, хромом и никелем, и хромом и ванадием. Для сравнения брались сегменты из чугуна, легированного медью, с пластинчатым графитом, распределенным равномерно.

Чугун был получен в электрической печи и обработан силикокальцием. Коэффициент эвтектичности чугунов изменялся между 0,86—1,08. Были отлиты овальные кольца, отдельно или в группах, из которых были изготовлены сегменты, диаметром 105 мм, для компрессии и смазки.

Термическая устойчивость изучалась исследованиями в лаборатории сопротивления износу, измеряемое в уменьшении веса, росте щели и снижении напряжения, испытаниями сегментов в течение 2000 часов в моторе трактора [illegible], на испытательном стэнде.

Было установлено, что сопротивление износу сегментов из легированного чугуна с эвтектическим графитом превосходит сопротивление износу сегментов с тем же химическим составом, но с пластинчатым графитом, распределенным равномерно.

Качество поршневых сегментов из чугуна, легированного одним или несколькими элементами из группы меди, хрома, ванадия определяется, в основном, микроструктурой металлической основы, а именно тонкостью перлита, количеством и распределением феррита и фосфидной эвтектики, также как и устойчивостью микроструктуры под влиянием температуры, получаемой в цилиндрах.

Влияние формы и распределения графита, также как и химического состава, являются второстепенными и проявляются только в той степени, в которой они определяют качество микроструктуры металлической основы.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Степень агломерации графита, допускаемая ГОСТ-ом 2250-54;

Рис. 2. — Микроструктура компрессорного сегмента 1_3; — × 100; без травления; графитовые пластинки с равномерным распределением.

Рис. 3. — Микроструктура компрессорного сегмента 1_4; — × 100; без травления; графитные пластинки с равномерным распределением и легкой тенденцией к агломерации.

Рис. 4. — Микроструктура компрессорного сегмента 1_2; — × 100; без травления; графитные пластинки криволинейные с легкой тенденцией к группированию.

Рис. 5. — Микроструктура компрессорного сегмента 1_1; — × 100; без травления; графитовые пластинки с равномерным распределением, размером 30—50 микрон.

Рис. 6. — Микроструктура компрессорного сегмента 1, в центре сечения; — × 100; без травления; точечный эвтектический графит.

Рис. 7. — Микроструктура компрессорного сегмента 1_1; — × 500; травление 2 % ниталом; графитовые пластинки, очень тонкий перлит, феррит в маленьких и изолированных островках и фосфидная эвтетика.

Рис. 8. — Микроструктура компрессорного сегмента 1, в центре сечения, — × 500; травление 2 % ниталом; эвтектический графит, очень тонкий перлит, большое количество сгруппированных островков феррита и фосфидная эвтектика.

Рис. 9. — Микроструктура смазочного сегмента; — × 500; травление 2 % ниталом; пластинчатый сгруппированный графит, тонкий перлит, многочисленные и большие острова феррита и фосфидная эвтектика.

Рис. 10. — Микроструктура компрессорного сегмента 2_1; — × 100; без травления; эвтектический графит, тонкие графитовые пластинки по краям эвтектических образований и фосфидная эвтетика.

Рис. 11. — Микроструктура компрессорного сегмента 3_1; — × 100; без травления; эвтектический графит, тонкие графитовые пластинки по краям эвтектических образований.

Рис. 12. — Микроструктура компрессорного сегмента 4_1; — × 100; без травления; эвтектический графит и тонкие графитовые пластинки по краям эвтектических образований.

Рис. 13. — Микроструктура центра сечения компрессорного сегмента 2_1; — × 100; без травления; эвтектический графит и графитовые пластинки по краям эвтектических образований.

Рис. 14. — Микроструктура смазочного сегмента 2_5; — × 100; без травления; эвтектический графит, графитовые пластинки по краям эвтектических образований и фосфидная эвтектика.

Рис. 15. — Микроструктура смазочного сегмента 4_5; — × 100; без травления; тонкий пластинчатый графит и немного эвтектического графита.

Рис. 16. — Микроструктура компрессорного сегмента 2_1; — × 500; травление 2 % ниталом; графит, очень маленькие острова феррита, соединенные с эвтектическим графитом, очень тонкий перлит и фосфидная эвтектика.

Рис. 17. — Микроструктура компрессорного сегмента; × 500; травление 2 % ниталом; графит, очень маленькие островки феррита, соединенные с эвтектическим графитом, очень тонкий перлит и фосфидная эвтектика.

Рис. 18. — Микроструктура компрессорного сегмента 4_1; — × 500; травление 2 % ниталом; графит, очень маленькие острова феррита, соединенные с эвтектическим графитом, очень тонкий перлит и фосфидная эвтектика.

Рис. 19. — Микроструктура компрессорного сегмента 3_1; — × 500; травление 2 % ниталом; тонкий пластинчатый графит, перлит и фосфидная эвтектика.

Рис. 20. — Микроструктура смазочного сегмента 2_5; — × 500; травление 2 % ниталом; графитовые пластинки, перлит, фосфидная эвтектика.

Рис. 21. — Микроструктура смазочного сегмента 2_5; — × 500; травление 2 % ниталом; эвтектический графит, перлит, и фосфидная эвтектика.

Рис. 22. — Микроструктура смазочного сегмента 3_5; — × 500; травление 2 % ниталом; графит в тонких пластинках, тонкий перлит и фосфидная эвтектика.

Рис. 23. — Микроструктура смазочного сегмента 4_5; — × 500; травление 2 % ниталом; тонкий пластинчатый графит, тонкий перлит и фосфидная эвтектика.

Рис. 24. — Изменение напряженности и щели сегментов в зависимости от продолжительности выдержки при температуре 300°С.

Рис. 25. — Изменение напряженности и щели сегментов в зависимости от продолжительности выдержки при температуре 400°С.

Рис. 26. — Изменение напряженности и щели сегментов в зависимости от продолжительности выдержки при температуре 500° С.

Рис. 27. — Изменение напряженности и щели сегментов в зависимости от температуры, поддерживаемой в течение 100 часов.

Рис. 28. — Уменьшение веса сегментов, испытываемых на тракторе УТОС 26, на испытательном стенде: *а*) после 1000 часов, *b*) после 2000 часов.

Рис. 29. — Рост щели сегментов, испытываемых на тракторе УТОС 26, на испытательном стенде: *а*) после 1000 часов; *b*) после 2000 часов.

Рис. 30. — Уменьшение напряженности сегментов, испытываемых на тракторе УТОС 26, на испытательном стенде: *а*) после 1000 часов; *b*) после 2000 часов.

ÉTUDE DE L'INFLUENCE EXERCÉE PAR LA FORME ET LA DISTRIBUTION DU GRAPHITE SUR LA QUALITÉ DES SEGMENTS DE PISTON EN FONTES ALLIÉES

RÉSUMÉ

Le principal objectif de cette étude est de déterminer l'influence du graphite eutectique sur les caractéristiques des segments de piston. A présent, le graphite eutectique n'est pas admis dans la microstructure des segments ; on considère qu'ils ont une influence négative sur la résistance à l'usure et sur la stabilité thermique de la structure, ainsi que sur les propriétés physiques et mécaniques. L'idée fondamentale qui a provoqué les recherches est que l'effet négatif du graphite eutectique sur la résistance à l'usure n'est pas direct, mais indirect, comme une conséquence du fait que, dans la plupart des cas, il est associé à de considérables séparations de ferrite et que cet effet ne se manifeste pas en présence des éléments antigraphitisants.

Les recherches ont porté sur des segments exécutés en fontes alliées au cuivre, au chrome-nickel et au chrome-vanadium. Pour comparaison, on a pris des segments de fonte alliée au cuivre, à graphite lamellaire uniformément distribué.

La fonte a été élaborée dans un four électrique et modifiée avec du silicocalcium. Le coefficient d'eutecticité des fontes a été maintenu entre 0,86—1,08. On en a moulé des anneaux ovales, individuels, en grappe, dont on a obtenu des segments de compression et de lubrification, de 105 mm de diamètre.

La stabilité thermique a été étudiée par des recherches au laboratoire. La résistance à l'usure, manifestée par la réduction du poids, l'accroissement de la fente et la diminution de la tension, a été déterminée en essayant les segments sur un moteur de tracteur, de 45 CV, au banc d'essai, 2 000 heures durant.

On a établi que la résistance à l'usure des segments en fontes alliées, à graphite eutectique, est supérieure à la résistance à l'usure des segments, ayant la même composition chimique, mais contenant du graphite lamellaire, uniformément distribué.

La qualité des segments de piston en fontes alliées à l'un ou plusieurs éléments du groupe cuivre, chrome, vanadium est surtout déterminée par la microstructure de base, à savoir par la finesse de la perlite, la quantité et la distribution de la ferrite et de l'eutectique phosphoreux, ainsi que par la stabilité de la microstructure sous l'influence de la température engendrée dans les cylindres.

L'influence de la forme et de la distribution du graphite, ainsi que de la composition chimique est secondaire et ne se manifeste que dans la mesure où elles déterminent la qualité de la microstructure de base.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Le degré d'agglomération du graphite admis par le GOST 2250-54.

Fig. 2. — Microstructure du segment de compression 1_3.

100 × ; sans attaque. Lamelles de graphite à distribution uniforme.

Fig. 3. — Microstructure du segment de compression 1_4.

100 × ; sans attaque. Lamelles de graphite à distribution uniforme, ayant une légère tendance à l'agglomération.

Fig. 4. — Microstructure du segment de compression 1_2.

100 × ; sans attaque. Lamelles de graphite curvilignes, montrant une légère tendance à se grouper.

Fig. 5. — Microstructure du segment de compression 1_1.

100 × ; sans attaque. Lamelles de graphite à distribution uniforme, grosseurs de 30—50 μ.

Fig. 6. — Microstructure du segment de compression 1, au milieu de la section.

100 × ; sans attaque. Graphite eutectique punctiforme.

Fig. 7. — Microstructure du segment de compression 1_1.

500 × ; attaque au nital 2%. Lamelles de graphite, perlite très fine, ferrite en petites plages isolées et eutectique phosphoreux.

Fig. 8. — Microstructure du segment de compression 1_1, au milieu de la section.

500 × ; attaque au nital 2%. Graphite eutectique, perlite très fine, plages de ferrite nombreuses et groupées, et eutectique phosphoreux.

Fig. 9. — Microstructure du segment de lubrification 1_5.

500 × ; attaque au nital 2%. Graphite lamellaire groupé, perlite fine ; plages de ferrite grossières et nombreuses, et eutectique phosphoreux.

Fig. 10. — Microstructure du segment de compression 2_1.

100 × ; sans attaque. Graphite eutectique, lamelles fines de graphite aux limites des formations eutectiques et eutectique phosphoreux.

Fig. 11. — Microstructure du segment de compression 3_1.

100 × ; sans attaque. Graphite eutectique et fines lamelles de graphite aux limites des formations eutectiques.

Fig. 12. — Microstructure du segment de compression 4_1.

100 × ; sans attaque. Graphite eutectique et fines lamelles de graphite aux limites des formations eutectiques.

Fig. 13. — Microstructure du milieu de la section du segment de compression 2_1.

100 × ; sans attaque. Graphite eutectique et fines lamelles de graphite, aux limites des formations eutectiques.

Fig. 14. — Microstructure du segment de lubrification 2_5.

100 × ; sans attaque. Graphite eutectique, fines lamelles de graphite aux limites des formations eutectiques, et eutectique phosphoreux.

Fig. 15. — Microstructure du segment de lubrification 4_5.

100 × ; sans attaque. Graphite lamellaire fin et un peu de graphite eutectique.

Fig. 16. — Microstructure du segment de compression 2_1.

500 × ; attaque au nital 2%. Graphite, minuscules plages de ferrite associées à du graphite eutectique, perlite très fine et eutectique phosphoreux.

Fig. 17. — Microstructure du segment de compression 3_1.

500 × ; attaque au nital 2%. Graphite, minuscules plages de ferrite associées à du graphite eutectiques, perlite très fine et eutectique phosphoreux.

Fig. 18. — Microstructure du segment de compression 4_1.

500 × ; attaque au nital 2%. Graphite, minuscules plages de ferrite associées à du graphite eutectique, perlite très fine et eutectique phosphoreux.

Fig. 19. — Microstructure du segment de compression 3_1.

500 × ; attaque au nital 2%. Graphite lamellaire fin, perlite et eutectique phosphoreux.

Fig. 20. — Microstructure du segment de lubrification 1_5.

500 × ; attaque au nital 2%. Lamelles de graphite, perlite et eutectique phosphoreux.

Fig. 21. — Microstructure du segment de lubrification 2_5.

500 × ; attaque au nital 2%. Graphite eutectique, perlite et eutectique phosphoreux.

Fig. 22. — Microstructure du segment de lubrification 3_5.

500 × ; attaque au nital 2%. Graphite en lamelles fines, perlite fine et eutectique phosphoreux.

Fig. 23. — Microstructure du segment de lubrification 4_4.
500 × ; attaque au nital 2%. Graphite lamellaire fin, perlite fine et eutectique phosphoreux.

Fig. 24. — Variation de la tension et de la fente des segments en fonction de la durée de maintien à la température de 300°C.

Fig. 25. — Variation de la tension et de la fente des segments en fonction de la durée de maintien à la température de 400°C.

Fig. 26. — Variation de la tension et de la fente des segments en fonction de la durée de maintien à la température de 500°C.

Fig. 27. — Variation de la tension et de la fente des segments en fonction de la température pour une durée de maintien de 100 heures.

Fig. 28. — Diminution du poids des segments expérimentés sur un tracteur UTOS 26, au banc d'essai : *a*) après 1 000 heures ; *b*) après 2 000 heures.

Fig. 29. — Accroissement de la fente des segments expérimentés sur un tracteur UTOS 26, au banc d'essai : *a*) après 1 000 heures ; *b*) après 2 000 heures.

Fig. 30. — Diminution de la tension des segments expérimentés sur un tracteur UTOS 26, au banc d'essai : *a*) après 1 000 heures ; *b*) après 2 000 heures.

BIBLIOGRAFIE

1. * * * Standard Unional de Stat (U.R.S.S.), *Segmenți de piston și de sertar pentru locomotive. Semi-fabricate.* GOST 2250-54.
2. * * * Standard de Stat (R.P.R.), *Tobe pentru segmenți și segmenți turnați individual, în stare brută.* STAS 4609-54.
3. * * * Standard de Stat (R. P. R.), *Segmenți din fontă cenușie pentru pistoane și sertare.* STAS 4610-54.
4. * * * Standard de Stat (R.P.R.) *Tobe brute pentru segmenții pistoanelor și sertarelor de locomotive cu abur.* STAS 3426-54.
5. * * * *Standarde cehoslovace.* CSN 027001—027002.
6. I. G. GHIRȘOVICI, *Turnarea fontei.* Ed. tehnică, București, 1952, 242—246.
7. E. A. SUHODOLSKAIA, *Materiale pentru segmenți.* I.D.T, București, 1954, 24—25.
8. — *Segmenți pentru pistoane.* Ed. tehnică, București, 1959, 161.
9. E. PIWOWARSKY, *Hochwertiges Gusseisen.* Springer Verlag, Berlin, 1942, 939—949.
10. TR. DUMITRESCU și P. POPESCU, *Segmenți de piston din fontă cu grafit nodular cu structură feritică.* Comunicările Acad. R.P.R., **IV**, *12* (1956).
11. E. PAU, *Fabricarea segmenților de piston pentru automobile și tractoare, experiența Uz.de Tractoare „E. Thälmann"*, Or. Stalin, I.D.T., 1956.
12. E. M. BATURIN, *Turnarea centrifugală a segmenților de piston și a bucșelor pentru cilindru. Turnătoria.* I.D.T., *3*, 1953.
13. V. A. GEISLER, *German Progress in Piston Rings, Brake Drums and Other Automobile Castings.* The Foundry Trade Journal, **53**, aug 97—100 (1935).
14. JEAN CHALLANSONNET, *The Manufacture of Piston Rings (Casting and Heat Tratement).* The Foundry Trade Journal, **53**, oct. 295—297 (1935).

OBȚINEREA ȘI STUDIEREA CÎTORVA PROPRIETĂȚI ALE SELENIURII DE ZINC*)

DE

I. D. CISTIAKOV și E. CRUCEANU

INTRODUCERE

Seleniura de zinc face parte din grupa compușilor intermetalici de tipul $A^{II}B^{VI}$ care-și găsesc o întrebuințare din ce în ce mai mare în diferite domenii ale științei și tehnicii. Acești compuși sînt cunoscuți de mult ca cei mai buni luminofori. Sensibilitatea lor înaltă față de diferite radiații și-a găsit o largă întrebuințare în fotometrie, televiziune și automatică. Dintre compușii de acest tip cei mai studiați sînt ZnS, CdS și CdSe.

Cercetării structurii și proprietăților seleniurii de zinc i-au fost consacrate puține lucrări, ceea ce se explică prin greutățile legate de tehnologia obținerii ZnSe sub formă de eșantioane masive și compacte. Aceste greutăți se datoresc temperaturii înalte de topire a ZnSe (peste 1600°C) și în special disocierii termice a acestui compus ce apare în jurul punctului lui de topire. Din aceste cauze toate lucrările consacrate cercetării proprietăților optice ale ZnSe au fost efectuate pe eșantioane în formă de straturi subțiri, de multe ori cu structură amorfă, obținute prin depunere în vid [1] sau prin alte metode chimice [2]. După cum se știe însă, comportarea straturilor subțiri prezintă anomalii care arată că structura lor diferă esențial de aceea a substanței compacte, cristaline. În legătură cu aceasta, în lucrarea de față ne-am propus să studiem cîteva proprietăți ale seleniurii de zinc sub formă de eșantioane compacte, obținute cu ocazia creșterii de monocristale de ZnSe din fază gazoasă. Paralel cu cercetarea proprietăților optice și fotoelectrice ale ZnSe au fost efectuate și cercetări roentgenostructurale cu scopul de a determina structura

*) Prezenta lucrare a fost efectuată sub conducerea șefului laboratorului „Metale pure, compuși metalici și semiconductori" din Moscova, I. D. Cistiakov.

cristalină a eşantioanelor studiate. Studierea concomitentă a proprietăţilor optice şi a structurii cristaline a ZnSe ni se pare cu atît mai necesară, cu cît în lumina lucrărilor lui K r o g e r [3] efectuate asupra sulfurii de zinc, marginea absorbţiei intrinsece a acestui compus pentru modificaţia lui cubică şi hexagonală se observă la lungimi de undă diferite.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. *Obţinerea seleniurii de zinc.* Seleniura de zinc a fost obţinută prin interacţiunea elementelor corespunzătoare, luate în proporţie stoichiometrică. Sinteza s-a efectuat în ampule de cuarţ sudate sub un vid de ordinul $10^{-4} \div 10^{-5}$ mm col. Hg, la temperatura de 1380°C, după un regim termic ce consta dintr-o încălzire rapidă pînă la $450 \div 500$°C urmată de o încălzire lentă (cu o viteză nu mai mare de 60°/oră) în intervalul $450 \div 800$°C; de la 800 la 1350°C viteza de încălzire creştea din nou pînă la 120°/oră.

Cu toată puritatea înaltă a elementelor folosite (seleniu de puritate 99,994%, conţinutul impurităţilor în Zn în % este dat în tabela 1), seleniura de zinc obţinută în urma sintezei sub acţiunea razelor ultraviolete ($\lambda = 365 m\mu$) şi la temperatura camerei, prezintă o luminescenţă în roşu ce trece în galben-portocaliu la temperatura azotului lichid. Pentru purificarea ZnSe, cît şi pentru obţinerea de eşantioane compacte, a fost utilizată metoda şi instalaţia descrisă în lucrarea [4].

Ca rezultat al purificării, seleniura de zinc sub acţiunea razelor ultraviolete nu prezintă fenomenul de luminescenţă atît la temperatura obişnuită cît şi la temperatura azotului lichid, ceea ce denotă înaltul grad de puritate atins (conform lucrării [5] gradul de puritate al cristalelor luminescento-pure depăşeşte 99,9999%).

Tabela 1

Element	Cd	Fe	Al	Pb	Cu	Bi	Ni	Sn	Sb
Conţinut%	$1{,}8.10^{-4}$	2.10^{-5}	2.10^{-5}	7.10^{-5}	$1{,}2.10^{-6}$	$<1.10^{-5}$	$<1.10^{-5}$	$<1.10^{-5}$	$<1.10^{-5}$

2. *Cercetarea roentgenografică a structurii ZnSe.* Cercetările roentgenostructurale ale seleniurii de zinc au fost efectuate cu ajutorul instalaţiei URS-70 prin metoda pulberilor (Debye) şi metoda monocristalelor (Laue).

În urma cercetărilor roentgenografice şi cristalo-optice a fost pusă în evidenţă modificaţia hexagonală, înainte nestudiată, a seleniurii de zinc analogă structurii vurţitei. Au fost determinaţi parametrii reţelei cristaline a fazei hexagonale a ZnSe ($a = 3{,}98$ Å, $c/a = 1{,}64$) şi s-a arătat că atît în cazul seleniurii de zinc cît şi în cazul sulfurii de zinc faza hexagonală este stabilă la temperaturi ridicate.

Cercetările roentgenostructurale au arătat de asemenea că structura hexagonală a cristalelor ZnSe obținute nu este perfectă și că prezintă defecte de împachetare a atomilor care duc la apariția unor structuri cubice locale de tipul sfaleritei [4]. Aceste structuri dau naștere pe debyegrame

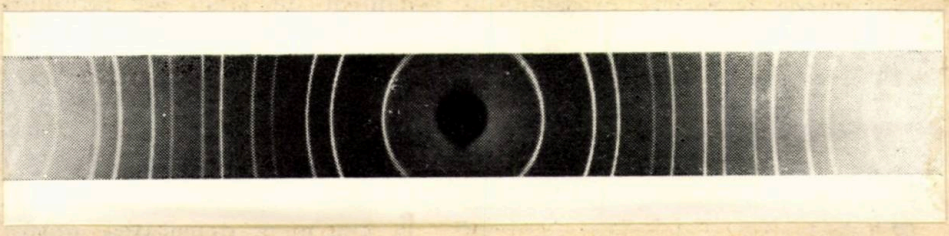


Fig. 1. — Debyegrama ZnSe; radiație Cu, filtru din Ni.

(fig. 1) la reflexe puternice, ceea ce permite calcularea parametrului rețelei cubice a ZnSe ca fiind egal cu $a = 5{,}669 \pm 0{,}002$ Å.

3. *Proprietățile optice ale ZnSe.* Spectrul de reflecție a ZnSe a fost obținut cu ajutorul spectrofotometrului de tip SF-2M, la temperatura

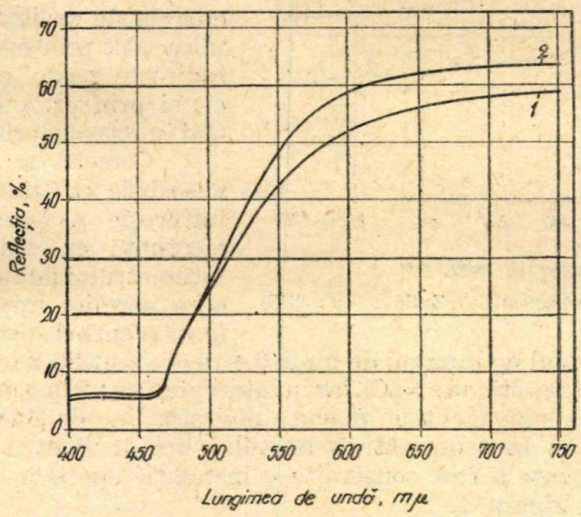


Fig. 2. — Spectrul de reflecție a ZnSe (t°—a :23°C)

camerei, prin metoda reflecției difuze. Drept eșantion s-a întrebuințat pulbere de ZnSe obținută după sinteză sau după 1,2 cicluri de purificare.

După cum se vede din figura 2, începînd cu $\lambda = 480$ mμ, o dată cu micșorarea lungimii de undă scade și coeficientul de reflecție, care admite un minimum pentru $\lambda = 460$ mμ. De remarcat faptul că această scădere este mai bruscă pentru eșantioane mai pure (curba *2* din fig. 2).

Măsurarea densității optice și a transmisiei s-a efectuat pe plăcuțe policristaline, subțiri dar compacte, de ZnSe, obținute o dată cu creșterea de monocristale de ZnSe din fază gazoasă. Ca și în cazul precedent, ne-am

folosit de spectrofotometrul cu înregistrare automată SF-2M. Curbele obţinute sînt prezentate în figura 3. Analiza curbelor arată că pentru $\lambda = 472$ mμ densitatea optică creşte brusc, iar pentru $\lambda = 468$ mμ transmisia devine nulă. Acest sector al spectrului evident corespunde marginii absorbţiei intrinsece a reţelei cristaline a seleniurii de zinc, iar lărgimea zonei interzise calculată pe baza acesteia este egală cu 2,65 eV. Valoarea de mai sus concordă cu valorile date în alte lucrări [5], [6], [2].

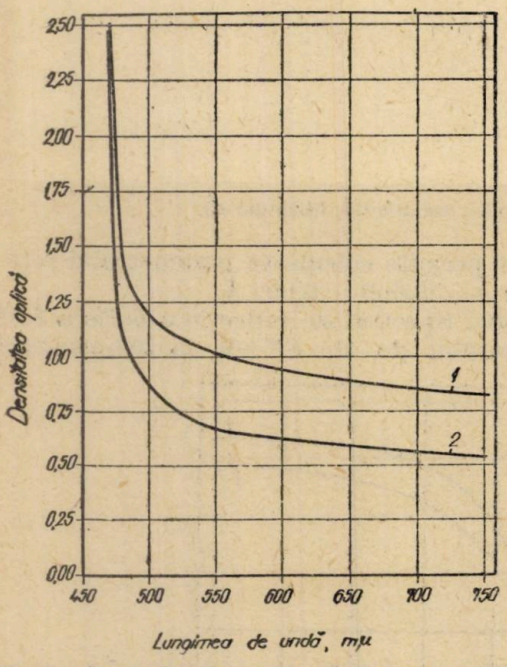


Fig. 3. — Spectrul de transmisie a ZnSe (t° — a : 23°C)

O dată cu creşterea lungimii de undă de la 468 mμ pînă la 480 mμ, densitatea optică descreşte brusc, apoi în continuare pînă la 750 mμ descreşte lin, fără însă să devină nulă. Valoarea densităţii optice diferită de zero în cazul fotonilor cu energii mai mici decît energia de excitare se poate explica atît prin eventuale treceri indirecte peste zona interzisă, cît şi prin prezenţa de impurităţi în reţeaua cristalină a ZnSe.

Cercetarea spectrului de absorbţie a ZnSe în regiunea infraroşie a spectrului a fost efectuată cu ajutorul spectrofotometrului de tip Zeiss UR-10, care permite imprimarea automată a curbei spectrale de transmisie. În intervalul de lungimi de undă $6 \div 15$ μ s-a utilizat o prismă executată din cristale sintetice de NaCl, iar în intervalul $15 \div 25$ μ o prismă din KBr.

Cercetările s-au făcut pe plăcuţe policristaline de ZnSe la temperatura obişnuită şi la temperatura azotului lichid. Pentru cercetările la temperaturi scăzute a fost construită o instalaţie specială a cărei schemă este arătată în figura 4.

Spectrul de absorbţie a ZnSe în infraroşu prezintă un maximum în jurul lungimii de undă 23,3 μ care o dată cu scăderea temperaturii de la aceea a camerei şi pînă la temperatura azotului lichid devine mai accentuat aşa după cum se vede din figurile 5 şi 6 înregistrate la —20°C şi respectiv —195°C.

Evident, prezenţa maximumului de absorbţie optică în această regiune a spectrului este legată de prezenţa unor impurităţi în reţeaua cristalină a ZnSe.

4. *Fotosensibilitatea şi fotoconductibilitatea seleniurii de zinc.* După cum se ştie, pentru studierea fotosensibilităţii materialelor în formă de pulbere, ce se obţin greu sub formă de eşantioane compacte, în momentul

de față se utilizează mult metoda condensatorului propusă de Bergmann [7] [8], și folosită de el pentru cercetarea diferitelor materiale semiconductoare. Această metodă dă posibilitatea punerii în evidență a fotosensibilității la semiconductorii sub formă de pulbere, fără trecerea curentului electric nemijlocit prin electrozi ceea ce înlătură fenomenele de polarizare.

Metoda condensatorului utilizează fenomenul de difuzie a purtătorilor de sarcină de neechilibru (a electronilor și a găurilor) eliberați în semiconductori sub acțiunea luminii. Ca urmare a difuziei sarcinilor electrice și sub acțiunea unei lumini intermitente la armăturile condensatorului ia naștere o tensiune alternativă care după amplificare se măsoară cu ajutorul unui voltmetru de impulsuri.

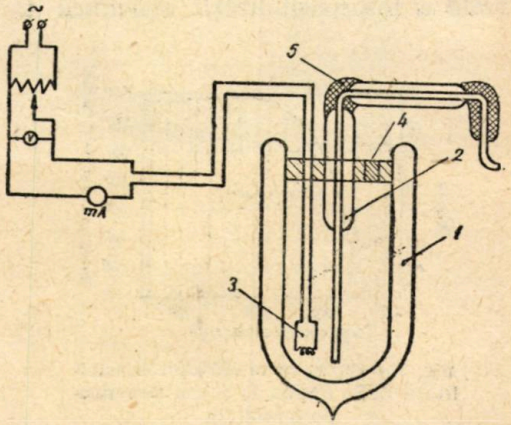


Fig. 4. — Instalație pentru obținerea de temperaturi joase

1. vas Dewar. 2. vid. 3. rezistență electrică. 4. dop de plută 5. izolator termic.

În experiențele noastre ca sursă de lumină a fost utilizată o lampă electrică de 400 W alimentată la o rețea de curent alternativ printr-un stabilizator de tensiune cu ferorezonanță.

Pentru a obține o lumină intermitentă s-a folosit un aparat special ce dădea posibilitatea să se obțină o frecvență a impulsurilor

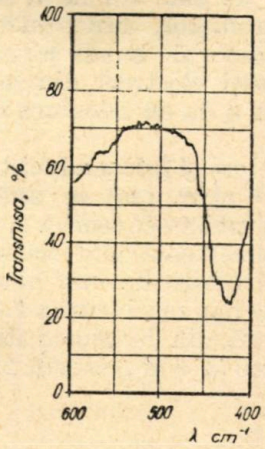


Fig. 5. — Spectrul de transmisie a ZnSe (t°—a : —20°C)

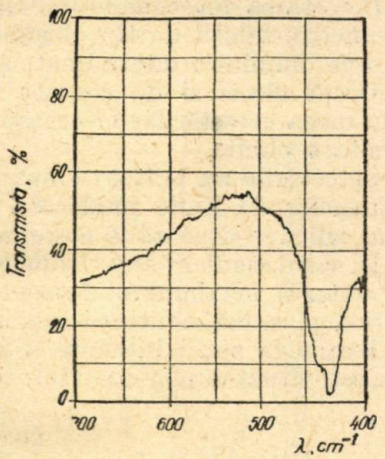


Fig. 6. — Spectrul de transmisie a ZnSe (t°—a : —195°C)

luminoase de 41,5 hz. Impulsurile luminoase se transmiteau unui monocromator de tipul UM-2 și de acolo la condensator, înăuntrul căruia se afla

seleniura de zinc studiată. Semnalul era amplificat cu ajutorul unui amplificator de bandă largă și la ieșire se măsura cu un voltmetru de impulsuri.

Fotosensibilitatea de-a lungul spectrului era evaluată prin raportul dintre tensiunea de la armăturile condensatorului în timpul luminării și valoarea energiei luminoase scăzute.

Cu ajutorul metodei descrise a fost determinată repartizarea spectrală a fotosensibilității seleniurii de zinc (fig. 7). După cum se vede,

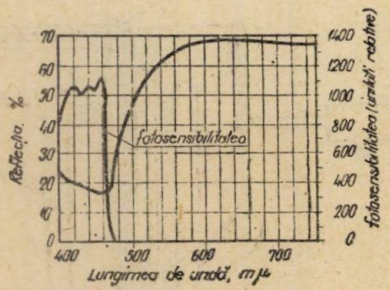


Fig. 7. — Curba spectrală a fotosensibilității ZnSe (curba 1) și cea de reflecție (curba 2).

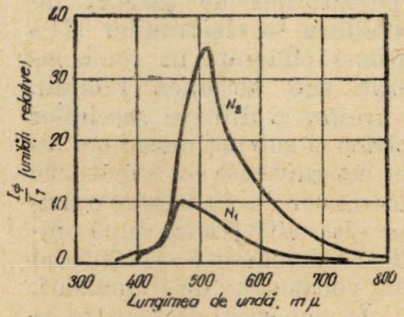


Fig. 8. — Curbele spectrale ale fotoconductibilității ZnSe.

există o concordanță satisfăcătoare a curbelor spectrale a fotosensibilității și reflecției.

Pentru seleniura de zinc studiată imediat după sinteză, fotosensibilitatea s-a arătat a fi de două ori mai mare decît pentru același material după purificare.

Cercetarea fotoconductibilității seleniurii de zinc s-a făcut cu ajutorul unei instalații de tip obișnuit cu monocromator, disc pentru obținerea unei iluminări intermitente și un amplificator de bandă largă.

Drept electrozi de contact au fost folosiți electrozi din acvadag care în urma cercetărilor efectuate s-au dovedit a da cu seleniura de zinc un contact ohmic.

Cercetările au arătat că maximumul principal al fotoconductibilității eșantioanelor de ZnSe purificate ($\rho = 1{,}4.10^{11}$ ohm. cm) se află lîngă 475 mμ, adică se situează la marginea absorbției intrinsece (curba *1*, fig. 8).

În cazul studierii eșantioanelor de ZnSe nepurificate (material imediat după sinteză) maximumul fotoconductibilității crește de mai bine de 3 ori și se deplasează în direcția lungimilor de undă mai mari (curba *2*, fig. 8).

Lărgimea zonei interzise a ZnSe, calculată din lungimea de undă la care este situat maximumul fotoconductibilității (475 mμ) este de 2,61 eV.

CONCLUZII

Cercetările efectuate au dat posibilitatea determinării lărgimii zonei interzise pentru seleniura de zinc cu structură cristalină care s-a arătat a fi egală cu 2,65 eV (prin metode optice) și cu 2,61 eV (prin metode fotoelectrice).

Cercetările de aceeași natură efectuate însă pe straturi subțiri cu structură amorfă de ZnSe arată că coeficientul de absorbție prezintă maximumul în regiunea 500÷600 mμ [9] și nu la 465÷470 mμ ca în cazul seleniurii de zinc cristaline.

Pe de altă parte, concordanța dintre valorile lărgimii zonei interzise găsite de noi și acelea din literatură (de ex. lucrările [5], [6]) nu lasă totuși să se tragă concluzia că proprietățile optice ale acestui compus ar fi aceleași pentru ambele modificații cristaline existente, în primul rînd pentru că nu cunoaștem structura cristalină a eșantioanelor studiate în aceste lucrări și în al doilea rînd pentru că experiențele noastre au fost făcute nu pe monocristale, ci pe eșantioane policristaline, cînd este mai dificil să se stabilească anumite legi din cauza orientării cristalografice diferite a diferitelor cristale.

Cercetările efectuate dau posibilitatea să se tragă concluzia că prezența impurităților în rețeua cristalină a seleniurii de zinc deplasează maximumul curbei spectrale a fotoconductibilității în direcția lungimilor de undă mai mari, adică în direcția inversă aceleia ce se observă în cazul compușilor ZnTe și CdTe [10].

Primită la redacție la data de 25 august 1960.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СЕЛЕНИДА ЦИНКА

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе представлены результаты исследования оптических и фотоэлектрических свойств селенида цинка, изучая параллельно и кристаллическую структуру рабочих образцов.

Селенид цинка был получен путем синтеза соответствующих элементов высокой чистоты при температуре 1380° С в кварцевых ампулах, запаянных под вакуумом. Селенид цинка, полученный таким путем, был очищен, используя относительно высокую упругость паров ZnSe при высоких температурах. Тонкие и компактные пластинки ZnSe, используемые для измерения оптической плотности, были получены одновременно с выращиванием монокристаллов ZnSe в газовой фазе.

Рентгенографический анализ кристаллов ZnSe показал, что они имеют гексагональную структуру типа вюрцита с дефектами упаковки, приводящими к появлению местных кубических образований типа сфалерита.

Ширина запретной зоны селенида цинка с вышеуказанной структурой, определенная методом диффузного отражения и методом трансмиссии, составляет примерно 2,65 эв.

В работе проведены и оптические исследования в области инфракрасных лучей при обычной температуре и при пониженных температурах (до температуры жидкого азота), при этом наблюдается максимум

абсорбции при $\lambda = 23{,}3\mu$, который можно отнести за счет абсорбции атомами примеси кристаллической решетки ZnSe.

Фоточувствительность ZnSe была изучена с помощью метода конденсатора. Максимум спектральной кривой фоточувствительности ZnSe был найден в области $\lambda = 465$ мμ.

Фоточувствительность ZnSe, полученная сразу после синтеза, примерно в два раза больше, чем фоточувствительность материала после очистки.

Максимум спектральной кривой фотопроводимости ZnSe находится около 470 мμ для чистого материала и перемещается в сторону большей длины волн для материала с примесями, т.е. в направлении, обратном тому, которое замечается в случае ZnTe и CdTe.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Дебайграмма Zn Se; излучение Cu, фильтр из Ni.
Рис. 2. — Спектр отражения Zn Se (t^0 — a : 23°C).
Рис. 3. — Спектр трансмиссии Zn Se (t^0 — a : 23°C).
Рис. 4. — Установка для получения низких температур. 1. сосуд Дюара; 2. вакуум; 3. электрическое сопротивление; 4. пробка; 5. теплоизоляция.
Рис. 5. — Спектр трансмиссии Zn Se (t^0 — a : — 20°C).
Рис. 6. — Спектр трансмиссии Zn Se (t^0 — a : — 195°C).
Рис. 7. — Спектральная кривая фоточувствительности (кривая 1) и отражения (кривая 2).
Рис. 8. — Спектральные кривые фоточувствительности Zn Se.

OBTENTION ET ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DU SÉLÉNIURE DE ZINC

RÉSUMÉ

Dans cette étude, les auteurs étudient les propriétés optiques et photoélectriques du séléniure de zinc, en même temps que la structure cristalline des échantillons considérés.

Le séléniure de zinc a été obtenu par la synthèse des éléments composants, de haute pureté, à la température de 1380°C, dans des ampoules de quartz scellées dans le vide. Le séléniure de zinc résulté de la synthèse a été purifié en utilisant la tension relativement élevée de la vapeur de ZnSe aux hautes températures. De petites plaques minces et compactes de ZnSe, utilisables pour la mesure de la densité optique, ont été obtenues simultanément avec la production des monocristaux de ZnSe à partir de la phase gazeuse.

L'analyse par les rayons X des cristaux de ZnSe a montré que leur structure est hexagonale, du même type que la wurtzite, et qu'ils présentent des fautes d'empilement conduisant à l'apparition de formations locales cubiques du type de la sphalérite.

La largeur de la zone interdite du séléniure de zinc ayant la structure indiquée ci-dessus, déterminée par la méthode de la réflexion diffuse et de la transmission, est d'environ 2,65 eV.

Pendant cette étude, les auteurs ont effectué, en outre, des recherches optiques dans l'infrarouge à la température ordinaire, aussi bien qu'aux basses températures (allant jusqu'à la température de l'azote liquide), ce qui leur a permis d'observer un maximum d'absorption, correspondant à $\lambda = 23{,}3\ \mu$, qu'ils ont attribué à l'absorption des atomes par les impuretés dans le réseau cristallin du ZnSe.

La photosensibilité du ZnSe a été étudiée au moyen de la méthode du condensateur. Le maximum de la courbe spectrale de la photosensibilité du ZnSe a été trouvé dans la région de $\lambda = 465\ m\mu$.

La photosensibilité du ZnSe, obtenue aussitôt après la synthèse, est environ 2 fois plus grande que celle déterminée après sa purification.

Le maximum de la courbe spectrale de la photoconductivité du ZnSe, qui se trouve au voisinage de $\lambda = 470\ m\mu$ si le matériel est pur, se déplace vers les longueurs d'ondes plus grandes lorsque le matériel contient des impuretés, c'est-à-dire en sens inverse de ce que l'on observe dans le cas de ZnTe et du CdTe.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme de Debye-Scherrer pour le ZnSe; anticathode de cuivre; filtre de Ni.

Fig. 2. — Spectre de réflexion du ZnSe ($t°-a$: 23°C).

Fig. 3. — Spectre de transmission du ZnSe ($t°-a$: 23°C).

Fig. 4. — Installation pour l'obtention de basses températures :

1 — flacon de Dewar; *2* — vide; *3* — résistance électrique; *4* — bouchon de liège; *5* — isolateur thermique.

Fig. 5. — Spectre de transmission du ZnSe ($t°-a$: —20°C).

Fig. 6. — Spectre de transmission du ZnSe ($t°-a$: — 195°C).

Fig. 7. — Photosensibilité du ZnSe : Courbe spectrale (courbe 1) et courbe de réflexion (courbe 2).

Fig. 8. — Courbes spectrales de la photoconductivité du ZnSe.

BIBLIOGRAFIE

1. К. В. Шалимова, ДАН СССР **80**, *4*, 587—590 (1951).
2. Г. А. Жолкевич, Журн. Уч. записи Вологод. Гос. пед. Инст. **23** (1958).
3. E. A. Kroger, Physica, **7**, *1* (1940).
4. Е. Кручеану, Ю. Д. Чистяков, Журн. Кристаллография, **5**, *3* (1960).
5. H. Leverenz, *An Introduction to luminescence of solids*. New York — London, 1950.
6. S. Larach, Phys. Rev., *3*, 108 (1957).
7. L. Bergmann, Phys. Z., **33**, *209* (1932).
8. L. Bergmann, J. Hänsler, Z. f. Phys., **100**, *50* (1936).
9. Г. А. Жолкевич, *Автореферат кандидатской диссертации*, Ленинград, 1960.
10. Н. К. Киселева, Б. Т. Коломиец, Сб. *Фотоэлектрические и оптические явления в полупроводниках*. Киев, 1959.

STUDIU ASUPRA EXTRAGERII INDIULUI DIN SUBPRODUSELE METALURGIEI ZINCULUI ÎN R.P.R.

DE

M. PETRESCU, E. ILINESCU, I. TOTH şi I. VOICULESCU

Importanţa indiului în tehnică. Indiul, descoperit în 1863 de R e i c h şi R i c h t e r, face parte dintre metalele rare disperse. Posibilităţile de aplicare ale indiului într-o serie de domenii speciale ale tehnicii au determinat începerea extragerii sale pe scară industrială în perioada 1920—1930 [1]. În timpul celui de-al doilea război mondial utilizarea indiului pentru cuzineţii motoarelor de aviaţie a dus la o creştere importantă a producţiei sale şi totodată la scăderea preţului său. În 1942 producţia mondială de indiu atinsese 20 tone/an [2]. Succesele obţinute în domeniul semiconductorilor în ultimul deceniu au trezit un nou interes pentru indiu. S-a ajuns astfel ca în 1958 producţia mondială de indiu să fie de circa 300 tone/an [3].

Indiul este cel mai moale metal stabil la aer; are un punct de topire scăzut (156°C) şi o temperatură de fierbere ridicată (2 000°C); are o foarte bună rezistenţă la coroziune în aer şi la alcalii. Este uşor de înţeles că un metal cu astfel de proprietăţi va avea puţine întrebuinţări ca metal structural, dar pe de altă parte va fi de o valoare deosebită în numeroase utilizări speciale.

Cea mai mare parte din producţia mondială de indiu este consumată de electrodepuneri pe alte metale pentru protecţia contra coroziunii sau în scopuri decorative.

Astfel, cea mai importantă utilizare a indiului este ca strat de protecţie la cuzineţii motoarelor de aviaţie şi în general pentru motoarele care lucrează în condiţii grele. Stratul de indiu se depune electrolitic pe cuzinetul de oţel acoperit în prealabil fie cu un strat de plumb, fie cu unul de cadmiu; prin încălzire indiul difuzează în stratul de plumb sau cadmiu. Un cuzinet astfel tratat este mai puţin susceptibil la uzură, reţine mai bine lubrifiantul şi mai ales este extrem de rezistent la coroziunea acizilor organici din uleiurile de ungere.

Depunerile de indiu în scopuri decorative au o grosime foarte redusă, de ordinul micronilor. Depunerea se face electrolitic, fie direct pe metale neferoase, fie pe un strat intermediar (Cu, Cd, Zn) cînd se placează piese de material feros. După depunere indiul difuzează prin încălzire, obținîndu-se final suprafețe cu culori frumoase, care se lustruesc și se polisează perfect. Spre deosebire de acoperirile cu argint, suprafețele acoperite cu indiu nu se înnegresc, nu devin mate și își păstrează constant coeficientul de reflexie. Pe această din urmă proprietate se bazează fabricarea oglinzilor cu strat de indiu caracterizate printr-o mare putere de reflexie.

Temperatura joasă de topire a indiului și punctul său de fierbere ridicat îl fac apt pentru confecționarea termometrelor de temperaturi înalte.

Aliajele indiului și-au găsit utilizări foarte importante într-o serie de aplicații speciale. În industria electrotehnică se utilizează în anumite cazuri aliajele de lipit conținînd indiu, aliaje, In-Pb, In-Sn și mai ales aliajul In-Pb-Sn, creat special pentru marea sa rezistență la coroziunea alcaliilor. De asemenea, sînt utilizate aliajele de lipit sticla pe sticlă și sticla pe metal. Indiul metalic udă foarte bine sticla și este necesar un procent foarte mic de indiu pentru ca alte metale să ude sticla; aliajele In-Bi, In-Cd, In-Pb, In-Sn, sînt utilizate pentru lipituri pe sticlă atît în radiotehnică cît și în tehnica vidului. Altă grupă de aliaje ale indiului și-au găsit utilizări datorită punctului de topire foarte scăzut și anume la siguranțe automate contra incendiilor, pentru modele speciale de turnătorie, în domeniul chirurgical și în dentistică.

În domeniul producerii energiei atomice se utilizează indiul ca material pentru confecționarea barelor de control în reactorii nucleari (sub forma unui aliaj In-Ag-Cd) înlocuind hafniul mult mai scump.

Ca element de adiție în alte metale, indiul are o influență foarte netă asupra durificării structurale a aliajelor de aluminiu, mărindu-le duritatea în cursul îmbătrînirii; îmbunătățește proprietățile bronzurilor cu beriliu; iar în aliajele de cupru sau în argint, indiul împiedică înegrirea în timp și pierderea luciului.

Indiul oferă mari perspective de utilizare în electronica semiconductorilor. Indiul metalic ultrapur se utilizează ca adaos acceptor la fabricarea transistorilor de germaniu cu joncțiune. Oxidul, sulfura și telurura de indiu au proprietăți semiconductoare, putînd fi folosite în calitate de fotoconductori, termistori și rezistori. Din indiu ultra pur se prepară compușii intermetalici InP, InAs, InSb, susceptibili de numeroase aplicații ca semiconductori. Compusul InSb în special permite o gamă largă de aplicații între care amintim : aparate galvanometrice pe baza efectului Hall, baterii solare, detectori pentru infraroșu, termorezistențe etc.

Răspîndirea în natură. Conținutul în indiu al scoarței terestre este foarte mic, de ordinul 0,1 g/tonă. Indiul fiind unul din metalele disperse tipice nu prezintă minerale proprii; se concentrează însă în anumite proporții în sulfurile rocilor eruptive acide, mai ales în blende (0,001—0,1 % In) din care poate fi extras în cursul procesului metalurgic de obținere a zincului. Studiul unor minereuri de proveniență diferită [4] arată că

indiul este absent, sau aproape absent în pirite sau calcopirite primare, dar este incorporat de preferință în blende și în mai mică măsură în galene. În minereurile de tip sulfosăruri, indiul poate fi mult îmbogățit în enargită și stanit, dar lipsește în tetraedrit. Într-un anumit domeniu mineral, indiul se află în concentrație mai ridicată în blendele sau galenele depuse la temperaturile cele mai înalte. În general, indiul este asociat cu Cd, Tl, Ga.

Studiul prezenței indiului în concentratele zincoase românești. Asociația frecventă a indiului cu zincul în blende constituie astăzi baza generală a producerii indiului, ca produs secundar al metalurgiei zincului. De aceea, atenția noastră a fost concentrată asupra materiilor prime zincoase din țara noastră, în scopul detectării prezenței indiului și a studierii posibilităților de extragere a acestui element din acele subproduse în care el se poate îmbogăți. De altfel un studiu anterior făcut la Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. [5] a arătat prezența indiului numai în concentratele zincoase românești, acest element fiind absent în concentratele plumboase, cuproase și piritoase, ceea ce confirmă și pentru minereurile noastre observațiile citate de literatură [4].

Diversele concentrate intră cu o pondere diferită în alimentarea uzinei, și era interesant de stabilit prezența sau absența indiului în fiecare din ele, eventual pentru a se propune o prelucrare separată a concentratelor cu conținut mai ridicat în indiu, în vederea obținerii unor subproduse îmbogățite în acest metal. În acest scop, am luat o serie de probe medii din fiecare concentrat zincos care se prelucrează la uzină și le-am analizat spectrografic pentru identificarea indiului. În tabela 1 sînt cuprinse rezultatele analizelor spectrale executate pentru identificarea indiului în concentrate zincoase, indicîndu-se și ponderea cu care fiecare concentrat intră în alimentarea uzinei de zinc (limita de sensibilitate a metodei utilizate a fost 0,001 % In) .

Se observă că cele trei concentrate care conțin indiu intră cu o pondere de 34% în alimentarea uzinei, celelalte concentrate zincoase care

Tabela 1

Proveniența concentratului zincos	Concentrat zincos raportat la totalul alimentării	% In
Capnic	24 %	—
Baia de Arieș	14 %	0,0162
Drapelul Roșu	14 %	—
Rușchița	14 %	—
Baia Sprie	12 %	0,0061
Baia Borșa	10 %	0,0068
Nistru	6 %	—
Crăciunești	4 %	—
Băiuț	2 %	—

nu conțin indiu (sau în tot cazul au mai puțin de 0,001% In), diluează concentrația indiului în toate produsele procesului tehnologic de extragere a zincului. O prelucrare separată a concentratelor care conțin indiu ar fi recomandabilă.

Distribuția indiului între produsele diverselor faze ale procesului tehnologic de extragere a zincului pe cale pirometalurgică. Metoda de extragere a zincului din concentrate zincoase cuprinde următoarele faze principale:

— prăjirea oxidantă a concentratului sulfidic, cu obținerea prăjitului în care zincul se află sub formă de oxid;

— aglomerarea prăjitului zincos;

— reducerea cu cărbune a aglomeratului în cuptoare cu retorte. În procesul reducerii (la temperaturi de 1200—1300°C) zincul distilă și condensează ca zinc lichid;

— rafinarea zincului brut în coloane de rectificare. În cursul procesului de redistilare care are loc, zincul se purifică de principalele elemente străine (Pb, Cd, Fe etc.).

Literatura [1] indică, în baza a numeroase observații făcute la diverse uzine de zinc, că indiul se comportă în modul următor în fazele procesului pirometalurgic de extragere a zincului:

La prăjirea oxidată a concentratului de sulfuri, practic nu se produce volatilizarea indiului, acesta rămînînd în prăjit sub formă de oxid.

În procesul aglomerării compușii indiului se comportă analog fazei de prăjire.

La reducerea aglomeratului în retorte, circa 75% din indiul aflat în șarjă trece în zincul brut. Indiul ca metal cu punct de fierbere ridicat (2 000°C) n-ar trebui să distile împreună cu zincul. O presupunere, emisă de noi, care explică această trecere a indiului din șarjă în zincul brut este următoarea: în mediul reducător din retortă are loc formarea oxidului inferior In_2O foarte volatil, care în fază gazoasă se reduce la indiu metalic, picăturile fine de indiu fiind antrenate cu curentul de vapori de zinc în condensator.

La rafinarea zincului brut în coloane de rectificare indiul împreună cu metalele greu volatile se colectează în topitura bogată în plumb care se obține la baza primei coloane. Topitura metalică este supusă licuației pentru separarea plumbului, acest plumb fiind produsul cel mai bogat în indiu din pirometalurgia zincului.

Schema procesului tehnologic de extragere pirometalurgică a zincului este reprezentată în figura 1.

Din produsele tuturor fazelor procesului am colectat probe medii care au fost analizate spectrografic pentru detectarea prezenței indiului. Rezultatele analizei spectrale sînt cuprinse în tabela 2. Aprecierea concentrației în care apare indiul în diversele produse s-a făcut semicantitativ (procentele de indiu avînd valoare orientativă) iar pentru produsele mai bogate s-a făcut și analiza spectrografică cantitativă.

Examinarea datelor asupra repartiției indiului în diversele produse ale fazelor procesului tehnologic arată că majoritatea indiului din con-

centratele zincoase se regăsește în produsele fazei de distilare (zinc metalic și praf de zinc). Volatilizarea indiului în cursul operațiilor de

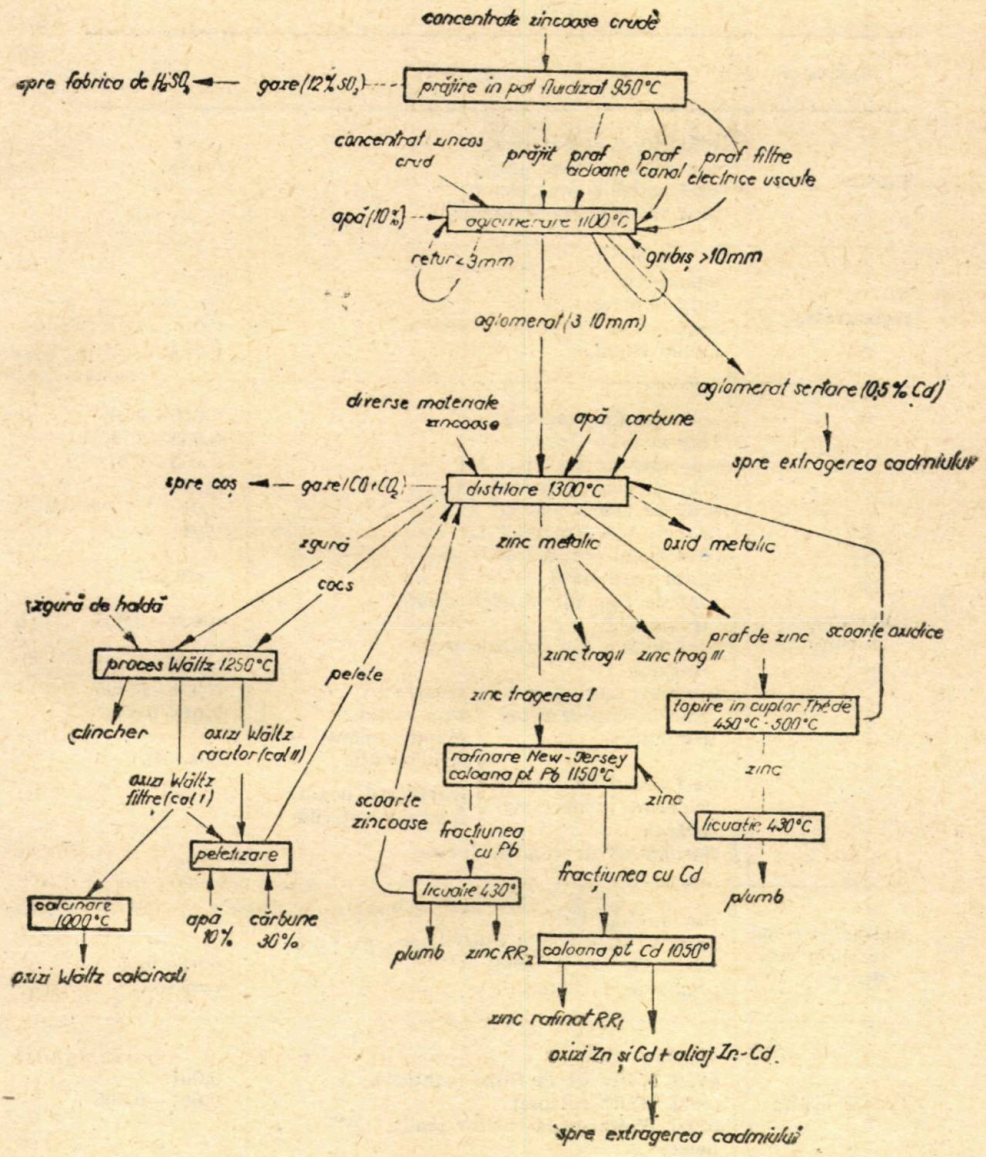


Fig. 1. — Schema procesului tehnologic de extragere pirometalurgică a zincului.

prăjire și aglomerare a concentratelor zincoase este neglijabilă. O foarte mică parte din indiu rămîne în zgura de la distilare; în operația de

prelucrare a zgurii prin procedeul Wältz, indiul apare în oxizii de Zn şi Pb, volatilizarea sa făcîndu-se probabil sub forma oxidului inferior In_2O.

Tabela 2

Operaţia	Felul probei	% In
Prăjire	concentrat zincos crud	0,005
	concentrat zincos prăjit	0,005
	praf canal + praf ciclon	—
	praf filtre electrice uscate	—
Aglomerare	aglomerat	0,005
	aglomerat sertare	—
	praf ciclon	0,001
	nămol canal	0,001
Distilarea zincului	zinc metalic tragerea I	0,005—0,01
	zinc metalic tragerea II	0,005—0,01
	zinc metalic tragerea III	0,005—0,01
	praf de zinc tragerea I	0,01
	praf de zinc tragerea II	0,01
	praf de zinc tragerea III	0,01
	oxid canal (cuptoare)	—
	zgură (cuptoare)	<0,001
	praf de zinc din condensatoare tragerea I	0,001—0,005
	praf de zinc din condensatoare tragerea II	0,001
	topirea prafului de zinc în cuptor rotativ Thédé — scoarţe oxidice	0,001—0,005
	topirea prafului de zinc în cuptor rotativ Thédé — zinc metalic	0,01—0,05
	topirea prafului de zinc în cuptor rotativ Thédé — plumb separat prin licuaţie	0,05—0,1
	sfărîmături de retorte separate la masa vibrantă — fracţiunea bogată	—
	sfărîmături de retorte separate la masa vibrantă — fracţiunea sterilă	—
	sfărîmături de condensatoare	—
Rafinarea zincului prin rectificare	zinc rafinat RR_1	—
	oxizi şi aliaj Zn-Cd din coloana pt. Cd	—
	zinc RR_2 (de la licuaţie)	0,01—0,05
	plumb de la licuaţie	0,05—0,1
Proces Wältz	clincker	—
	oxizi Wältz de la filtre (calitatea I)	0,001
	oxizi Wältz calcinaţi	0,001—0,005
	oxizi Wältz de la răcitor (calit. II)	—
	pelete	—

Deoarece în produsele distilării indiul apărea în proporţii interesante, am determinat cantitativ procentul de indiu în probele de zinc metalic şi praf de zinc. Rezultatele determinărilor sînt trecute în tabela 3.

Tabela 3

Zinc metalic tragerea I = 0,020% In	praf de zinc tragerea I = 0,0372% In
Zinc metalic tragerea II = 0,0071% In	praf de zinc tragerea II = 0,030 % In
Zinc metalic tragerea III = 0,0068% In	praf de zinc tragerea III = 0,0191% In
Zinc metalic separat prin topirea prafului de zinc în cuptor rotativ Thédé = 0,031% In	
Plumb obținut la licuația zincului Thédé = 0,072% In	

În instalația de purificare a zincului prin redistilare (instalație tip New Jersey) se prelucrează numai zincul metalic tragerea I și zincul Thédé (de la topirea prafului de zinc) deoarece în celelalte calități de zinc brut procentul de fier depășește limita admisibilă, (0,025% Fe) ceea ce ar duce la corodarea materialului talerelor din coloanele de rectificare.

În instalația de rectificare zincul brut se separă în coloana pentru plumb în două fracțiuni : o fracțiune care cuprinde majoritatea zincului și tot cadmiul (fracțiune care trece în a doua coloană „pentru cadmiu"), și o fracțiune care se strînge în partea de jos a primei coloane cuprinzînd o parte din zinc, tot plumbul, cuprul, fierul, indiul și alte metale cu punct ridicat de fierbere care se găseau în zincul brut.

În niciunul din produșii coloanei a doua (zinc pur RR_1, aliaj Zn-Cd amestec de oxizi de zinc și cadmiu) nu s-a detectat prezența indiului, ceea ce dovedește că practic tot indiul din zincul brut supus rafinării a rămas în topitura de zinc și plumb care se scurge pe la baza primei coloane de rectificare. Această topitură care reprezintă a patra parte din greutatea zincului brut care alimentează instalația, decantează după ieșirea din coloană, plumbul separîndu-se prin licuație de zincul metalic (zinc RR_2). Acest zinc de puritate 98,5% nu se recirculă în instalația de rectificare din cauza conținutului său ridicat de fier (0,03%), care ar deteriora talerele de carbofrax din coloane, și se livrează ca zinc comercial.

Se observă că după licuația aliajului Zn-Pb obținut în prima coloană indiul se găsește atît în zinc cît și în plumb. Pentru mai multă precizie am executat analizele spectrografice cantitative pentru două grupe de probe de zinc și plumb rezultate în urma licuației (tabela 4).

Tabela 4

Proba	% In în zinc RR_2	% In în plumb
I	0,0525	0,101
II	0,0211	0,0576

Explicația prezenței indiului atît în zinc cît și în plumb rezidă în solubilitatea sa în ambele metale în stare lichidă. Urmărind în diagramele de echilibru din figurile 2 și 3 solubilitatea indiului în fază solidă, se observă că indiul este complet insolubil în fază solidă în zinc, în timp ce cu plumbul formează soluții solide pe un domeniu larg de concentrații. Această din urmă observație arată posibilitatea unei mai bune colectări a indiului în plumb. În procesul aplicat în prezent la uzină, zincul se separă de plumb în stare lichidă, menținînd în soluție o parte din indiu.

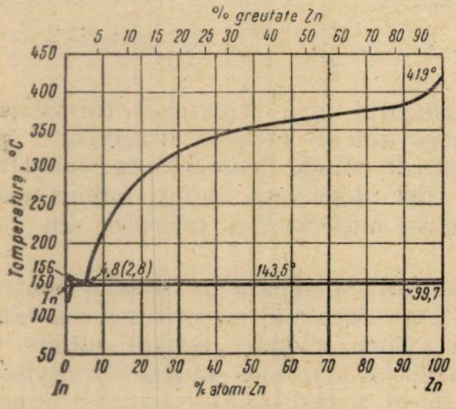


Fig. 2. — Diagrama de echilibru a sistemului In-Zn.

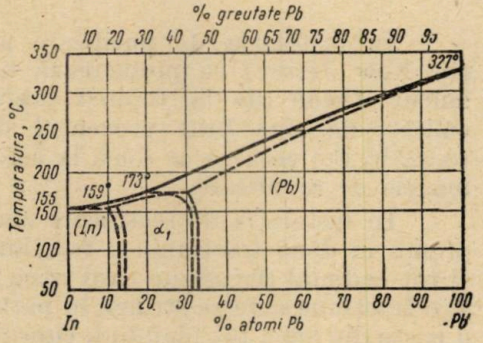


Fig. 3. — Diagrama de echilibru a sistemului In-Pb.

Întrucît plumbul obținut în instalația de rectificare a zincului este produsul cel mai bogat în indiu, soluția cea mai convenabilă pentru extragerea indiului trebuie să aibă ca punct de plecare acest plumb.

Proporții interesante de indiu cuprinde și plumbul de la licuația zincului Thédé obținut prin topirea prafului de zinc.

Lărgirea bazei de materii prime pentru extragerea indiului, pe calea prelucrării plumbului bogat în indiu, ar putea fi realizată trecînd în plumb și indiul din sorturile de zinc care actualmente nu se rafinează prin redistilare (zincul de la tragerea II și III), într-un proces de licuație a zincului cu adaos de plumb ca agent colector pentru indiu.

Lucrări experimentale de extragere a indiului din plumbul rezultat în instalația de rectificare a zincului. Dintre produsele și subprodusele procesului pirometalurgic de extragere a zincului, plumbul obținut ca produs secundar la rafinarea prin redistilare a zincului se pretează în cea mai mare măsură ca materie primă pentru extragerea indiului. În primul rînd pentrucă este subprodusul cel mai bogat în indiu obținut la uzină, procentul de 0,05—0,1% In justificînd prelucrarea sa ulterioară pentru separarea indiului, cu atît mai mult cu cît în cursul acestei prelucrări plumbul se purifică și de alte elemente străine primind o mai mare valoare comercială. În al doilea rînd, proprietățile fizico-chimice ale plumbului și indiului permit separarea cu destulă ușurință a

indiului conținut în plumb, pe calea oxidării preferențiale a indiului [4], [6], [7].

Analiza plumbului rezultat în instalația de rectificare a zincului indică prezența următoarelor elemente:

Zn = 2,5%,
Fe = 0,05—0,1%,
In = 0,05—0,1%,
Bi = 0,04%,
Cd = 0,001%,
Sn = 0,005%,
Cu = 0,003%,
Sb = 0,006%.

Clasificate în ordinea afinității lor pentru oxigen impuritățile se așază față de plumb în ordinea indicată în tabela 5, unde sînt date căldurile de formare ale oxizilor respectivi.

Tabela 5

Oxidul	ZnO	In_2O_3	SnO_2	Fe_2O_3	CdO	Sb_2O_3	PbO	Bi_2O_3	CuO
Căldura de formare la 18°C (Kcal/atom g O_2)	83,5	80,0	69,0	66,2	65,2	55,0	52,06	45,7	38,5

Se observă că majoritatea impurităților (cu excepția bismutului și cuprului) au afinitate pentru oxigen mai mare decît a plumbului, deci se vor oxida înaintea acestuia. Oxizii acestor elemente ca și oxidul de plumb sînt insolubili în plumbul lichid, ceea ce permite separarea lor de masa de plumb rafinat, prin îndepărtarea scoarțelor oxidice formate.

Printr-o serie de experiențe de laborator am stabilit condițiile de lucru la rafinarea oxidantă a plumbului, în scopul obținerii unui randament maxim al trecerii indiului din plumbul metalic în scoarțele oxidice formate. Condițiile optime de oxidare s-au realizat prin suflare de aburi în masa de plumb topit la temperaturi de 800—900°C. Aburii acționează ca agent oxidant după reacția:

$$Me + H_2O = MeO + H_2$$

Introducînd în tabela 5 în succesiunea căldurilor de formare ale oxizilor metalici, căldura de formare a apei în stare gazoasă (57 Kcal/atom g O_2) se observă că vaporii de apă oxidează Zn, In, Sn, Fe, Cd. Totuși datorită aerului prezent se oxidează în cursul procesului și Sb și Pb. Aburul suflat produce și o agitare a băii care favorizează difuziunea impurităților prin masa de plumb topit.

Un parametru important care trebuia stabilit pentru procesul de rafinare oxidantă a plumbului în scopul colectării indiului în scoarțe, era durata operației; o durată prea mică a procesului înseamnă o trecere incompletă a indiului din plumb în scoarțe, pe de altă parte prelungirea rafinării după completa eliminare a indiului din plumb însemna pierderea

inutilă de plumb prin oxidare și totodată micșorarea concentrației de indiu în scoarțe.

În tabela 6 sînt date rezultatele unei experiențe de rafinare oxidantă a plumbului. Scoarțele au fost colectate din 30 în 30 de minute, luîndu-se de fiecare dată și cîte o mică probă din baia de plumb. Rafinarea a avut loc la temperatura de 850°C. Dozarea indiului în probe s-a făcut pe cale spectrografică.

Tabela 6

Proba de plumb	Indiu în plumb %	Cantitatea de scoarțe colectată la 100 g plumb g	Scoarțe cumulate din 100 g plumb g	Indiu în fiecare porțiune de scoarțe %	Cantitatea de indiu conținută în fiecare porțiune de scoarțe g	Cantitatea de indiu din scoarțele cumulate g	Randamentul de trecere al indiului în scoarțe %
plumb inițial	0,053	—	—	—	—	—	—
după scoarța 1	0,053	0,2	0,2	0,092	0,000184	0,000184	0,35
,, 2	0,051	1,2	1,4	0,200	0,002400	0,002584	4,9
,, 3	0,046	2,0	3,4	0,300	0,006000	0,008584	16,2
,, 4	0,028	2,5	5,9	0,700	0,017500	0,026084	50,0
,, 5	0,006	4,3	10,2	0,500	0,021500	0,047584	90,0
,, 6	absent	1,8	12,0	0,250	0,004500	0,052084	98,3
,, 7	absent	3,0	15,0	0,028	0,00084	0,052924	99,8

În figura 4 s-a reprezentat grafic, în funcție de cantitatea de scoarțe cumulate, variația procentului de indiu în scoarțe (curba *a*), variația procentului de indiu în plumb (curba *b*) și variația randamentului de trecere a indiului în scoarțe (curba *c*).

Din examinarea tabelei și a curbelor rezultă că aproape întreaga cantitate de indiu conținută în plumb (98,3%) trece în scoarțe, cînd cantitatea acestora reprezintă 12% din greutatea plumbului supus rafinării. Se observă de asemenea că pînă la colectarea a circa 3,5% scoarțe, procesul de trecere al indiului din plumb în scoarțe este foarte lent, iar între 3,5% și 6%, procesul se accelerează.

Explicația acestei comportări a indiului reiese dintr-un studiu comparativ al spectrogramelor probelor de plumb luate după colectarea fiecărei porțiuni de scoarțe, pe care se vede că începutul oxidării masive a indiului coincide cu sfîrșitul oxidării majorității zincului. În concordanță cu valorile căldurilor de formare ale oxizilor, în prima perioadă se oxidează zincul, iar cînd conținutul de zinc în plumb a fost mult redus, începe oxidarea rapidă a indiului.

În lucrările de colectare a indiului în scoarțe oxidice executate în fază pilot, procesul de rafinare a plumbului a fost întrerupt după colectarea unei cantități de scoarțe care reprezenta circa 10% din greutatea plumbului supus rafinării. Conform rezultatelor obținute anterior (fig. 4), pînă la această fază a rafinării urma ca aproximativ 90 % din indiul conținut în plumb să fie trecut în scoarțe. Am considerat că prelungirea mai departe a procesului de rafinare nu este justificată deoarece pentru colectarea restului de indiu este necesară obținerea unei cantități prea mari de scoarțe de litargă (curba *a* din fig. 4). Procesele de rafinare oxidantă a plumbului în fază pilot au fost urmărite prin colectarea de probe de plumb din oră în oră, probe în care s-a dozat spectrografic indiul. În tabela 7 este arătat modul în care a decurs procesul, prin scăderea conținutului de indiu în plumb.

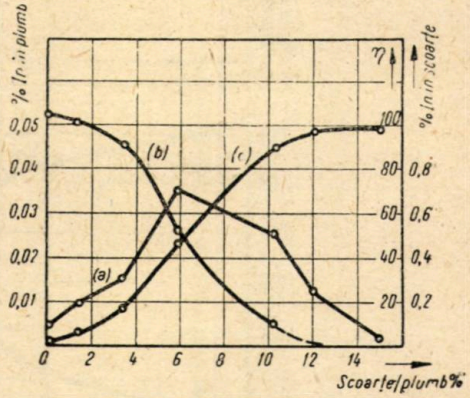


Fig. 4. — Procesul de trecere a indiului în scoarță la rafinarea oxidantă a plumbului.

a) variația procentului de indiu în scoarțe
b) variația procentului de indiu în plumb
c) variația randamentului de trecere a indiului în scoarță.

Tabela 7

Nr.	Proba	% In
1	Plumb supus rafinării	0,0624
2	Plumb după 1 oră de rafinare	0,0589
3	,, ,, 2 ore ,, ,,	0,0569
4	,, ,, 3 ,, ,, ,,	0,0562
5	,, ,, 4 ,, ,, ,,	0,0525
6	,, ,, 5 ,, ,, ,,	0,0495
7	,, ,, 6 ,, ,, ,,	0,0371
8	,, ,, 7 ,, ,, ,,	0,0210
9	,, ,, 8 ,, ,, ,,	0,0121
10	,, ,, 9 ,, ,, ,,	0,0092
11	,, ,, 10 ,, ,, ,,	0,0060

În figura 5 s-a reprezentat grafic în funcție de durata procesului de rafinare, variația conținutului de indiu în plumb (curba *a*) și variația randamentului de extragere a indiului (curba *b*). La durata de rafinare de 10 ore s-a obținut o cantitate de scoarțe care reprezenta 9,4% din greutatea plumbului supus rafinării, scoarțe în care a trecut 90% din indiu.

Experiențele în fază pilot au fost executate pe șarje de cîte 2400 kg plumb, topit într-o căldare de fontă la 850°C prin suflare de aburi supraîncălziți (cu un debit de 0,75 m^3/h) în baia de plumb.

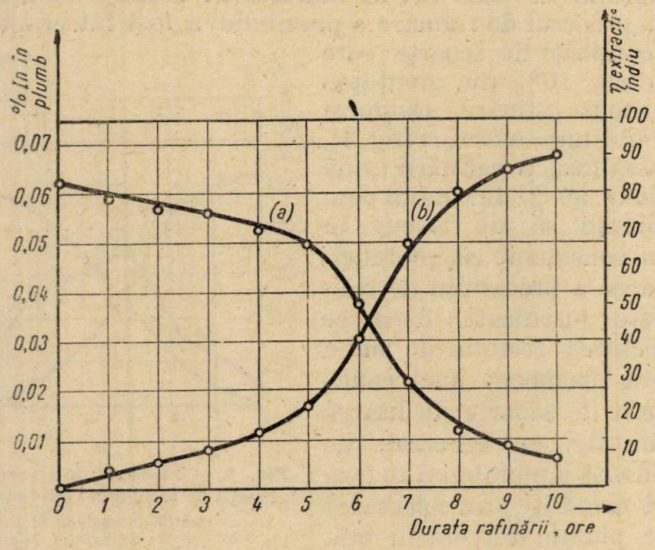


Fig. 5. — Comportarea indiului la rafinarea oxidantă a plumbului în fază pilot.

a) variația procentului de indiu în plumb
b) variația randamentului de extragere a indiului.

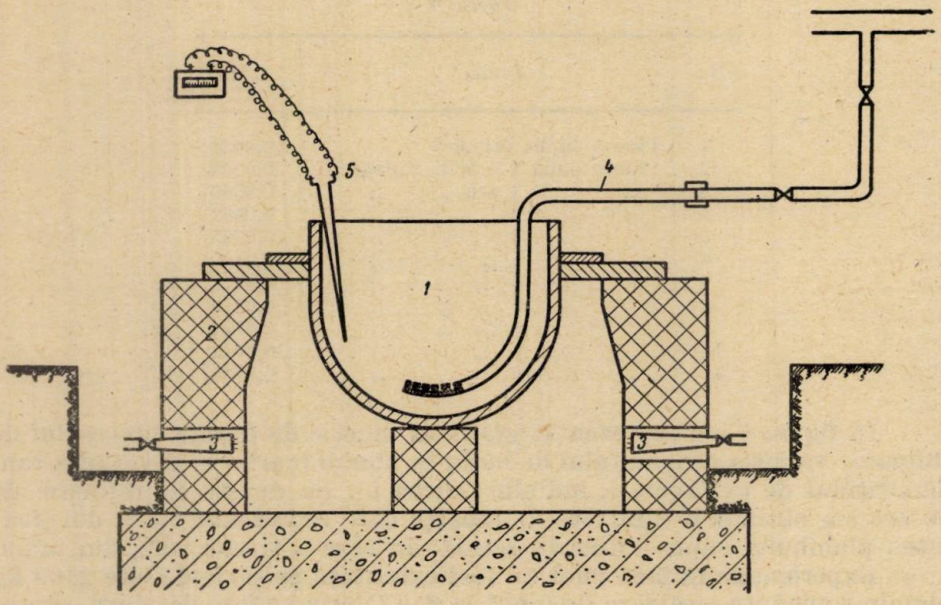


Fig. 6. — Instalația pilot pentru colectarea indiului la rafinarea oxidantă a plumbului.

Tratamentul scoarțelor oxidice pentru extragerea indiului. În literatură sînt citate procedee diferite de prelucrarea scoarțelor oxidice bogate în indiu : În Germania [6] scoarțele sînt prelucrate hidrometalurgic pentru obținerea unui indiu tehnic (92—95% In) care ulterior e purificat prin rafinare. În Canada [7] se aplică un procedeu pirometalurgic de tratare a scoarțelor incluzînd o topire reducătoare cu colectarea indiului în topitura metalică din care apoi indiul se recuperează electrolitic. În Peru [4] scoarțele sînt supuse, de asemenea, unei topiri reducătoare, cu trecerea indiului în topitura metalică, care după tratare cu cloruri dă o scoarță indiferă, ce se va trata hidrometalurgic.

Noi am aplicat o metodă hidrometalurgică, diferită de acestea constînd în extragerea indiului și totodată în purificarea sa pentru obținerea unui indiu de puritate 99,9%.

Scoarțele oxidice de la rafinarea plumbului au fost separate de picăturile de plumb metalic antrenate, prin încălzire la 600°C într-un creuzet de oțel și scurgerea plumbului metalic topit care s-a strîns la baza creuzetului. Plumbul separat se recirculă introducîndu-se într-o nouă șarjă la rafinarea oxidantă, iar scoarțele au fost supuse unei prelucrări hidrometalurgice.

Analiza chimică a indicat următoarea compoziție pentru scoarțele obținute în una din experiențele noastre :

$$\begin{aligned} Pb &= 83{,}2\%, \\ Zn &= 12{,}8\%, \\ Fe &= 0{,}02\%, \\ In &= 0{,}6\%, \\ Bi &= 0{,}003\%, \\ Cd &= 0{,}1\%, \\ Sn &= 0{,}034\%, \\ Sb &= 0{,}02\%, \\ O_2 &= 3{,}2\%. \end{aligned}$$

Scoarțele au fost supuse leșierii cu o soluție de H_2SO_4 270 g/l la un raport lichid solid 4 : 1 într-un vas de oțel căptușit cu tablă de plumb și prevăzut cu un agitator mecanic. Pentru accelerarea dizolvării soluția a fost încălzită pe toată durata leșierii la 70—80°C, vasul de reacție fiind încălzit din exterior cu aburi. În cursul leșierii oxizii din scoarțe se dizolvă trecînd în sulfați solubili, cu excepția sulfatului de plumb practic insolubil care rămîne în reziduil de la leșiere. După 48 ore aciditatea soluției a scăzut la 100 g H_2SO_4/l. În acest moment am oprit încălzirea și agitarea, lăsînd tulbureala să decanteze timp de 8 ore după care soluția limpede a fost sifonată în alte vase. Analizele soluțiilor obținute precum și a reziduu ilor de la leșiere au arătat că în aceste condiții de lucru indiul trece din scoarțe în soluție, sub formă de sulfat solubil, în proporție de 90%.

Pentru ilustrare dăm cîteva date asupra leșierii scoarțelor obținute în una din experiențele noastre (a căror analiză chimică am indicat-o mai înainte). 220 kg scoarțe (conținînd 0,6%In) au fost leșiate cu 130 litri H_2SO_4 ($d = 1{,}8$) și 750 litri apă. După 48 de ore de leșiere cu încălzire și

agitare s-au obținut 850 litri soluție cu 1,42 g In/l și 35 g Zn/l. Reziduul a cărui greutate a fost estimată la 200 kg conținea încă 0,058% In.

Separarea indiului prin cementare. În soluția de sulfați obținută prin leșierea scoarțelor oxidice, concentrația zincului depășea de aproximativ 25 ori concentrația indiului, celelalte elemente însoțitoare (Pb, Cd, Sn, Sb, Fe) aflîndu-se într-o proporție inferioară concentrației indiului. În aceste condiții prima operație necesară era eliminarea majorității zincului, pentru obținerea unui material în care indiul să reprezinte componentul principal. În acest scop s-a aplicat cementarea pe plăci de zinc.

Procesul cementării constă în înlocuirea metalelor mai electropozitive decît zincul, din sărurile lor, de către zincul metalic, după reacția:

$$MeSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Me$$

Clasificate în ordinea potențialelor normale de electrod, metalele ale căror săruri însoțesc sulfatul de indiu în soluția de la leșierea scoarțelor, se așază în ordinea următoare:

Tabe

Element	Cu	Bi	Sb	Pb	Sn
Potențial normal de electrod la 25°C, V	+0,344	+0,226	+0,10	−0,12	−0,13

Majoritatea metalelor ale căror săruri sînt prezente în soluția de la leșiere, fiind mai electropozitive decît zincul, în prezența acestuia se reduc formînd o pulbere metalică; o cantitate corespunzătoare de zinc metalic se dizolvă trecînd în soluție sub formă de sulfat de zinc. Masa de metale cementate cu aspect poros (buretele) se poate separa cu ușurință de soluția de sulfat de zinc prin filtrare.

În primele încercări, separarea indiului din soluție prin cementare a fost nesatisfăcătoare, datorită faptului că soluția saturîndu-se în sulfat de zinc, cristalele de sulfat de zinc formate se depuneau pe suprafața plăcilor de zinc metalic și întrerupeau procesul de cementare. Deoarece soluția inițială conținea o cantitate mare de sulfat de zinc (35 g Zn/l) și fiind o soluție acidă (100 g H_2SO_4/l) în care se dizolva o cantitate de zinc mai mare decît cea corespunzătoare metalelor cementate, limita de solubilitate a sulfatului de zinc se atingea repede, și randamentul de trecere al indiului din soluție în cement nu depășea 65%. Adăugînd soluției înainte de cementare clorură de sodiu în proporție de 50 g/l, s-a mărit solubilitatea sulfatului de zinc, ceea ce a permis continuarea procesului de cementare.

Totodată, prezența clorurii de sodiu a accelerat procesul de cementare a indiului. Aceasta se explică prin faptul că reacțiile electrochimice ale indiului fiind foarte sensibile la mediul în care se petrec, prezența halogenurilor în general permite ca aceste reacții să aibă loc în mod

reversibil [7]. În acest fel randamentul de extragere a indiului s-a apropiat de 90%.

Pentru accelerarea cementării, soluția a fost încălzită la 50—60°C, și menținută la această temperatură pe toată durata operației; în acest fel în 48 de ore de cementare s-a ajuns ca 90% din indiul din soluție să treacă în cement.

Zincul utilizat pentru cementare a fost zinc pur (99,99%) turnat în plăci subțiri cu dimensiunile 400×250×1 cm, fiecare placă oferind o suprafață de cementare de 20 dm^2. Soluția a fost cementată în căzi de lemn, căptușite cu tablă de plumb cu capacitatea de 100 l fiecare; în fiecare cadă au fost introduse 10 plăci de zinc astfel încît suprafața activă de cementare era 2 dm^2/l.

Prin cementarea a 850 l soluție, conținînd 1,42 g In/l s-au obținut în aceste condiții 1500 g cement, concentrația indiului în soluția epuizată fiind 0,2 g In/l.

la 8

In	Tl	Cd	Fe^{II}	Zn	Mn	Al	Mg
—0,33	—0,336	—0,401	—0,441	—0,762	—1,10	—1,33	—1,35

Analiza chimică a cementului a arătat că el conținea:

66,8% In,
17,7% Cd,
6,5% Zn,
4,3% Pb,
3,7% Cu,
0,5% Sn,
0,2% Sb,
0,1% Fe.

Cementul de indiu obținut prin cementare pe zinc, trebuia solubilizat în vederea purificării sale de elementele însoțitoare.

Solubilizarea buretelui în soluții de acid sulfuric s-a dovedit foarte greoaie și practic inaplicabilă. Pentru a realiza o dizolvare rapidă a metalelor, solubilizarea s-a făcut într-o soluție acidă de sulfat de cupru. Majoritatea metalelor din burete fiind cu mult mai electronegative decît cuprul, cementau cu ușurință cuprul, înlocuindu-l în sulfat după reacția:

$$Me + CuSO_4 = MeSO_4 + Cu$$

Pentru a asigura o dizolvare completă a buretelui de indiu, soluția de sulfat de cupru conținea un ușor exces de cupru față de cantitatea stoechiometric necesară. Soluția inițială de sulfat de cupru conținea 140 g H_2SO_4/l. La sfîrșitul reacției aciditatea a scăzut la 120 g H_2SO_4/l.

Pulberea de cupru formată în urma reacției de cementare s-a separat de soluție prin filtrare.

Analiza polarografică a soluției obținută prin dizolvarea buretelui de indiu a indicat o concentrație a indiului în soluție de 49,4 g In/l. În buretele de cupru format nu s-a detectat prezența indiului.

Purificarea soluției cementului de indiu. Soluția de sulfat de indiu obținută prin dizolvarea buretelui de indiu conținea o serie de impurități care trebuiau eliminate și anume : Cd, Cu, Pb, Sn, Sb, Zn, Fe.

Separarea acestor impurități am efectuat-o în trei operații succesive :

— separarea Cu, Pb, Sn, Sb, Cd prin precipitarea sulfurilor lor cu hidrogen sulfurat ;

— separarea de Zn și de urmele de Cu și Cd prin precipitarea indiului ca hidroxid ;

— separarea indiului de fier prin precipitarea sulfurii de indiu.

Deoarece indiul nu precipită cu hidrogen sulfurat din soluțiile care conțin mai mult de 100 g/l acid mineral, în timp ce sulfurile de Cd, Cu, Pb, Sn, Sb, pot fi precipitate din soluții acide, am ales ca mijloc de eliminare a primei grupe de impurități procedeul de precipitare a sulfurilor lor din mediu acid. Pentru a micșora riscul de contaminare cu indiu a sulfurilor metalelor grele, am executat precipitarea acestora cu hidrogen sulfurat din soluție puternic acidulată (aciditate 150 g H_2SO_4/l).

Sulfurile metalelor grele care au antrenat o parte din indiu (precipitatul conținea 5—8% In) se supun unei prelucrări separate prin lesierea cu soluție de clorură de sodiu, operație în cursul căreia indiul se recuperează sub formă de hidroxid [8].

Eliminarea zincului din soluție (precum și a urmelor de cupru și cadmiu care nu s-au eliminat în operația anterioară), s-a făcut prin tratarea soluției cu amoniac în exces (pH = 9). În aceste condiții precipită hidroxidul de indiu [9] însoțit de hidroxidul de fier, în timp ce Zn, Cu, Cd rămîn în soluție sub formă de complecși amoniacali de tipul $Me[(NH_3)_4SO_4]$ [1].

Precipitatul de hidroxid de indiu impurificat cu hidroxid de fier a fost redizolvat în acid sulfuric în vederea eliminării fierului. În acest scop am precipitat sulfura de indiu cu hidrogen sulfurat din soluții slab acide [9]. Soluția de sulfat de indiu a fost neutralizată cu amoniac pînă la pH=7, apoi s-a adăugat acid sulfosalicilic pînă la redizolvarea precipitatului de hidroxizi care apăruse și în sfîrșit a fost acidulată cu acid oxalic (20 g/l). Din soluția astfel pregătită a fost precipitată sulfura de indiu pură, In_2S_3, prin trecerea unui curent de hidrogen sulfurat la cald ; deoarece în această operație s-a consumat o cantitate relativ mare de acid sulfosalicilic pe viitor intenționăm să separăm indiul de fier prin precipitarea sulfurii de indiu cu hidrogen sulfurat din soluție 0,03 N de HCl.

Sulfura de indiu obținută a fost dizolvată în HCl p.a. și după alungarea hidrogenului sulfurat din soluție prin fierbere s-a precipitat cu amoniac hidroxidul de indiu, eliminînd prin această operație ultimele urme de Cd, Cu și Zn. În cele din urmă hidroxidul de indiu a fost dizolvat în H_2SO_4 obținîndu-se o soluție pură de sulfat de indiu.

Obținerea indiului metalic din soluția purificată. Reducerea sulfatului de indiu la indiu metalic s-a făcut prin cementarea indiului pe plăci de

aluminiu pur. În acest scop am utilizat aluminiu de puritate 99,7% livrat sub formă de plăci pentru confecționarea electrozilor în diverse operații de electroliză.

Soluția obținută la dizolvarea hidroxidului de indiu a fost diluată pînă la obținerea unei concentrații de 50 g In/l și aciditatea soluției a fost adusă la 100 g H_2SO_4/l. Limitarea concentrației indiului în soluția pentru cementare a avut ca scop să se obțină randamentul maxim al operației, deoarece la concentrații mai mari de indiu, se formează sulfat de aluminiu în exces peste limita sa de solubilitate și cristalele acestei sări depunîndu-se pe plăcile de aluminiu, inhibează procesul de cementare.

Soluției pentru cementare i s-a adăugat HCl pur (20 cmc/l) și NaCl

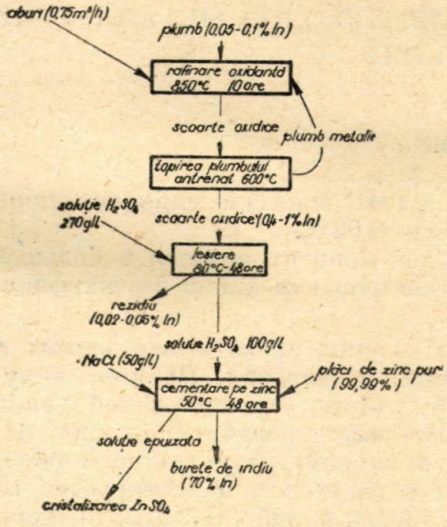


Fig. 7. — Schema operațiilor de obținere a buretelui de indiu.

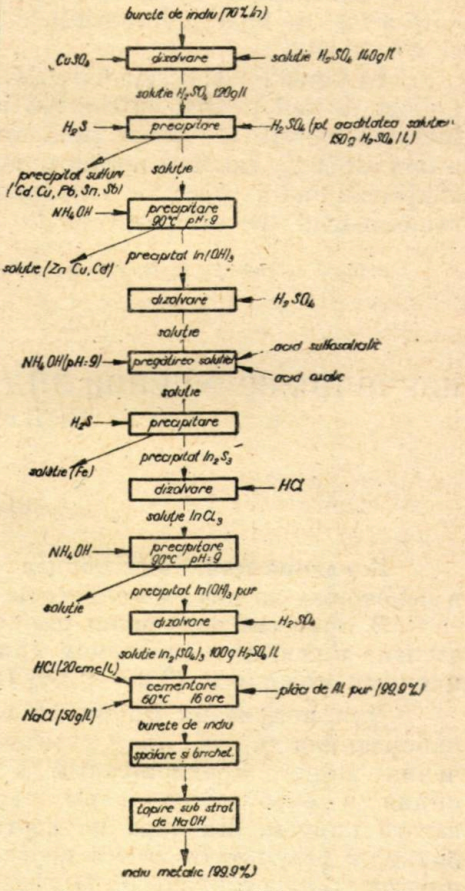


Fig. 8. — Schema operațiilor de purificare a buretelui de indiu.

(50 g/l) în scopul de a oferi un mediu care să favorizeze reacțiile electrochimice ale indiului [7].

Suprafața activă a plăcilor de aluminiu pentru cementare a fost de 400 cm²/l soluție. Pentru amorsarea cementării soluția a fost încălzită la 60°C, temperatură care s-a menținut datorită căldurii degajată de reacție. Cementarea a avut loc rapid, în prima oră reducîndu-se 95% din indiul conținut în soluție. Buretele colectat în prima oră de cementare a fost topit separat, fiind mai pur decît restul de indiu depus în următoarele 16 ore.

Buretele de indiu a fost spălat și ținut sub apă distilată 12 ore, în scopul de a se pasiva, ceea ce a permis apoi manipularea sa în aer fără riscul de a se oxida. Apoi buretele s-a presat în pastile care au fost topite într-un creuzet de grafit sub un strat de protecție de NaOH ; indiul a fost turnat în baghete.

Prin analiză spectrală s-a determinat puritatea indiului obținut, care a fost de 99,9%, impuritățile prezente fiind Pb (0,04%), Sn (0,03%) și Cu (0,03%).

În figurile 7 și 8 sînt date schemele cuprinzînd operațiile procedeului aplicat de noi pentru extragerea indiului. După cum am arătat la prelucrarea scoarțelor oxidice randamentul de extragerea buretelui de indiu a fost de 70%. Întrucît noi nu am supus la o recirculare soluțiile care mai conțineau indiu (operație care poate fi făcută într-un proces continuu) randamentul de extracție poate fi ameliorat.

Primită la redacție la data de 28 iulie 1960.

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ИНДИЯ ИЗ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИИ ЦИНКА В РНР

РЕЗЮМЕ

Изучение цинковых концентратов РНР показало наличие индия, в некоторых из них, в количестве 0,005—0,02%.

В процессе получения цинка индий концентрируется в большей степени в свинце, получаемом при рафинировании цинка в ректификационных колоннах. (0,05—0,1% In).

Для получения индия из этого свинца проводились опыты в лаборатории и на полупромышленных установках. Процесс получения индия, предложенный в этой работе, состоит в собирании индия в окисные шликеры паровым рафинированием свинца, богатого индием. Шликера подвергаются гидрометаллургической обработке, в результате индий переходит в раствор и цементируется на цинковых пластинках. Получается черновой индий (67% In), который подвергается процессу рафинирования мокрым путем для удаления Cd, Cu, Pb, Sn, Zn, Fe. Получен в конечном счете индий чистоты 99,9%.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Схема технологического процесса пирометаллургического метода получения цинка.

Рис. 2. — Диаграмма состояния системы In-Zn.

Рис. 3. — Диаграмма состояния системы In-Pb.

Рис. 4. — Процесс перехода индия в шликера при окислительном рафинировании свинца; *a*) изменения процентного содержания индия в шликерах; *b*) изменение про-

центного содержания индия в свинце; *c*) изменение коэффициента извлечения индия в шликере.

Рис. 5. — Поведение индия при окислительном рафинировании свинца в полупромышленной фазе; *a*) изменение процентного содержания индия в свинце; *b*) изменение коэффициента извлечения индия.

Рис. 6. — Полупромышленная установка для собирания индия при окислительном рафинировании свинца.

Рис. 7. — Схема операций при получении индиевой губки.

Рис. 8. — Схема операций при очистке индиевой губки.

ÉTUDE SUR L'EXTRACTION DE L'INDIUM DES SOUS-PRODUITS DE LA MÉTALLURGIE DU ZINC DANS LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

RÉSUMÉ

L'étude des concentrés de zinc de la République Populaire Roumaine a montré la présence, dans certains d'entre eux, de l'indium à la teneur de 0,005—0,02%.

Dans le processus d'extraction du zinc, l'indium se concentre surtout dans le plomb qui résulte du raffinage du zinc par rectification (0,05—0,1% In).

Afin d'extraire l'indium de ce plomb, les auteurs ont procédé à des expériences au laboratoire, ainsi que dans une installation pilote. Le processus d'extraction de l'indium, proposé dans cet ouvrage, consiste à recueillir l'indium dans les scories obtenues dar le raffinage oxydant (à la vapeur d'eau) du plomb riche en indium. Les scories étant soumises à un traitement hydrométallurgique, l'indium passe en solution et est cémenté sur des plaques de zinc. L'indium impur (à 67% In) ainsi obtenu est soumis à un processus de raffinage par voie humide, afin de le débarrasser des Cd, Cu, Pb, Sn, Zn, Fe.

La pureté de l'indium finalement obtenu est de 99,9%.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Schéma du processus technologique d'extraction pyrométallurgique du zinc.

Fig. 2. — Diagramme d'équilibre du système In-Zn.

Fig. 3. — Diagramme d'équilibre du système In-Pb.

Fig. 4. — Processus de la scorification de l'indium lors du raffinage oxydant du plomb.

a) variation de la teneur en indium des scories;

b) variation de la teneur en indium du plomb;

c) variation du rendement d'extraction de l'indium des scories.

Fig. 5. — Comportement de l'indium lors du raffinage oxydant du plomb dans la phase pilote.

a) variation de la teneur en indium du plomb.

b) variation du rendement d'extraction de l'indium.

Fig. 6. — Installation pilote de raffinage oxydant du plomb pour recueillir l'indium des scories.

Fig. 7. — Schéma des opérations afin d'obtenir l'éponge d'indium.

Fig. 8. — Schéma des opérations de purification de l'éponge d'indium.

BIBLIOGRAFIE

1. Зеликман, Самсонов, Крейн, *Металлургия редких металлов.*
2. — Metal Industry, **41**, 59 (1952).
3. Charrin, Génie Civil, *1*, ian. (1958).
4. — La Technique Moderne, mai 251 (1959).
5. J. Buzincu şi M. Nicolaid, Studii şi cercetări de metalurgie, *1*, 75 (1957).
6. — Z. Erzbergbau und Metalhüttenwessen *1—6*, 14 (1949).
7. J. R. Mills, B. G. Hunt, G. H. Turner, Journ. Electrochemical Soc., **100**, *3*, martie (1953).
8. W. Schetter, Freiberger Forschung, *23*, 132 (1957).
9. А. И. Бусев, *Аналитическая химия индия.* Москва, 1958.

DESHIDRATAREA HIDROXIDULUI ŞI SINTERIZAREA OXIDULUI DE MAGNEZIU MARIN

DE

AL. BRANISKI, S. FRUCHTER şi A. KATHREIN

I. INTRODUCERE

În lucrarea de faţă s-a studiat atît deshidratarea pînă la transformare în oxid a hidroxidului de magneziu marin, obţinut în staţie pilot din dolomită calcinată şi apă de mare, cît şi sinterizarea oxidului de magneziu marin, în vederea folosirii lui ca materie primă la fabricarea produselor refractare magnezitice sau a altor produse refractare bazice.

Concentraţia în săruri a apei Mării Negre, care după cum se ştie este redusă la jumătatea concentraţiei apei oceanelor, din care se produce astăzi aproape întreaga cantitate de oxid de magneziu marin, nu a dus la obţinerea unei magnezii marine indigene care să difere calitativ esenţial de magnezia marină obţinută în restul lumii.

Acest lucru se datoreşte faptului că procedeul tehnologic folosit în R.P.R. a fost aproape identic cu cel utilizat în străinătate, cît şi faptului că raportul dintre diferitele săruri ($NaCl$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaSO_4$, KCl etc.) ale apei Mării Negre este în linii generale acelaşi cu raportul dintre aceste săruri în apele oceanelor, indiferent de gradul lor de salinitate.

Sinterizarea magnezitelor şi breuneritelor (magnezitelor feruginoase) se face de obicei în cuptoare verticale la temperaturi de 1500—1650°C. Oxidul de magneziu chimic pur are punctul de fuziune la temperatura foarte înaltă de 2800°C. Oxidul de magneziu marin fiind mult mai pur decît oxidul de magneziu obţinut din magnezite şi breunerite naturale, el nu poate fi sinterizat decît cu ajutorul diferiţilor fondanţi, arderea lui de sinterizare făcîndu-se de preferinţă în cuptoare rotative la temperaturi între 1500 şi 1780°C.

Ca fondanţi pentru oxidul de magneziu marin folosit în industria refractarelor se utilizează de obicei pulberi foarte fine, conţinînd silice, oxid feric şi alumină. Aceşti fondanţi sînt adăugaţi în mod obişnuit în

decantoarele sau spălătoarele uzinelor pentru producerea hidroxidului de magneziu marin şi rare ori la intrarea în cuptorul rotativ, deoarece, adăugaţi în primele faze de fabricaţie, ei se amestecă şi omogenizează cu mult mai intim în întreaga masă refractară.

Adaosurile, cu rolul de fondanţi şi mineralizatori pentru formarea cristalelor de periclaz, nu pot fi adăugate în proporţii exagerate, deoarece în acest caz ele scad peste măsură refractaritatea, înmuierea sub sarcină, rezistenţa la şocuri termice şi porozitatea produsului rezultat.

Arderea pentru sinterizare a oxidului de magneziu marin are de scop de a provoca creşterea densităţii (greutăţii specifice) şi a cristalelor de periclaz, scăderea porozităţii, a capacităţii de absorbţie pentru apă şi a tendinţei de hidratare, cît şi evitarea unei contracţii ulterioare exagerate a materialului folosit de obicei ca materie primă la fabricarea refractarelor magnezitice şi cromomagnezitice. Ea trebuie făcută la o temperatură superioară temperaturii de ardere a produsului refractar finit (fasonat), aceasta pentru că magnezia sinterizată să nu mai sufere o contracţie ulterioară importantă.

Prin sinterizare, greutatea specifică a oxidului de magneziu marin se măreşte, cu tendinţa de a atinge maximul de 3,58 g/cm^3, care este depăşit numai dacă oxidul de magneziu conţine adaosuri, ca de exemplu Fe_2O_3, care apare de obicei sub formă de ferit de magneziu în soluţie solidă.

Afară din apă de mare, oxidul de magneziu folosit ca materie primă refractară se mai obţine şi din magnezită ($MgCO_3$), dolomită ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), brucită ($Mg(OH)_2$), kieserită ($MgSO_4$) şi altele.

Sinterizarea oxidului de magneziu de aceste diferite provenienţe este bineînţeles asemănătoare, fără a fi însă identică.

Despre sinterizarea oxidului de magneziu marin s-a scris pînă în prezent foarte puţin.

Sinterizarea are ca prim scop transformarea oxidului de magneziu marin într-un produs refractar inert (nereactiv) sau mai exact foarte puţin reactiv în ce priveşte rehidratarea şi carbonatarea lui. În timpul sinterizării oxidului de magneziu [1] greutatea specifică creşte şi tendinţa de hidratare scade foarte mult, în special în intervalul de temperaturi dintre 1400 şi 1500°C.

F. K ö g l [2] a studiat constituenţii mineralogici ce se pot forma în timpul sinterizării oxidului de magneziu. Aceştia sînt : periclazul, feritul de magneziu, forsterita, spinelul, monticelitul, brownmileritul, feritul dicalcic, silicatul dicalcic şi altele.

Un foarte mare număr de lucrări au fost publicate în ultima vreme în care autorii se ocupă cu efectul diferiţilor fondanţi asupra sinterizării oxidului de magneziu şi multiple brevete au fost eliberate în acest domeniu.

Multe din aceste lucrări au însă o valoare pur ştiinţifică, ca de exemplu aceea a cercetătorului L. M. A t l a s [3], care a studiat influenţa unor compuşi de litiu asupra sinterizării magneziei.

Pentru ca adaosurile de sinterizare să poată avea o utilizare industrială, ele trebuie să aibă neapărat un preţ de cost scăzut, de unde rezultă că

numărul lor se reduce în special la substanţe care conţin : SiO_2, Fe_2O_3 şi Al_2O_3.

Cu problemele de sinterizare a oxidului de magneziu s-au ocupat în special K a i n a r s k i şi N a z a r e n k o [4], iar foarte interesante studii tehnologice asupra oxidului de magneziu obţinut din lacuri sărate au făcut V o r o n i n [5] şi G o n c i a r o v [6].

II. PARTE EXPERIMENTALĂ

1. MATERIILE PRIME FOLOSITE

În studiul de faţă s-au utilizat două probe de hidroxid de magneziu, obţinut din apă de mare şi dolomită calcinată. Compoziţia chimică a acestui hidroxid de magneziu marin a fost următoarea : *)

%	Proba 1	Proba 2
SiO_2	0,41	0,48
Fe_2O_3	0,22	0,28
Al_2O_3	0,69	0,60
CaO	2,10	2,45
MgO	60,72	60,70
P.C.	35,86	35,49
Total	100,00	100,00

sau recalculată, fără pierdere la calcinare :

%	Proba 1	Proba 2
SiO_2	0,64	0,74
Fe_2O_3	0,34	0,43
Al_2O_3	1,08	0,93
CaO	3,27	3,80
MgO	94,67	94,10
Total	100,00	100,00

Ca fondanţi pentru uşurarea sinterizării oxidului de magneziu marin rezultat din deshidratarea hidroxidului de magneziu extras din apa Mării Negre, s-au folosit ca adaosuri următoarele substanţe foarte fin măcinate şi trecute prin sita de 4 900 ochiuri pe cm^2: serpentină, steril de flotaţie (deşeu silicios), minereu de fier, argilă refractară, argilă ordinară, bauxită feruginoasă, alumină tehnică şi silicagel.

*) Analizele chimice au fost executate în laboratorul de chimie al C.C.M. de tov. chim. Silvia Cristea.

Analizele chimice ale acestor adaosuri folosite pentru uşurarea sinterizării sînt arătate în tabela 1.

Tabela 1

Compoziţia chimică a adaosurilor folosite

%	Serpentină	Steril de flotaţie	Minereu de fier	Argilă refractară	Argilă ordinară	Bauxită ferugi-noasă	Alumină tehnică	Silicagel
SiO_2	31,6	61,8	17,7	67,6	65,5	4,5	0,7	90,8
Fe_2O_3	10,1	10,9	80,6	3,1	7,7	35,0	0,1	—
FeO	—	—	2,4	—	—	—	—	—
Al_2O_3	1,9	—	urme	19,2	15,3	—	98,6	—
$TiO_2 + Al_2O_3$	—	15,1	—	—	—	49,6	—	—
TiO_2	—	—	—	1,0	0,8	—	—	—
CaO	urme	5,2	1,7	0,7	2,4	—	0,5	—
MgO	38,2	4,8	—	0,9	3,8	—	0,2	—
Alcalii	—	—	—	1,4	1,0	—	0,8	—
MnO	—	—	1,4	—	—	—	—	—
Cr_2O_3	0,5	—	—	—	—	—	—	—
S	—	urme	—	—	—	—	—	—
P.C.	18,2	2,0	2,2	6,4	4,1	10,7	—	7,5
Total	100,5	99,8	—	100,3	100,6	99,8	100,9	—

La analiza minereului tot fierul a fost calculat ca Fe_2O_3, deoarece la temperatura de sinterizare de 1700°C, folosită pentru sinterizarea oxidului de magneziu marin, atît FeO (2,4%), cît şi fierul metalic eventual conţinut, trece, din cauza arderii în atmosferă oxidantă, complet în Fe_2O_3, care lucrează ca fondant. În speţă, oxidul feros de 2,4% FeO trebuie deci considerat inclus în oxidul feric de 80,6% Fe_2O_3.

În ce priveşte analiza silicagelului, folosit ca fondant, aici nu s-a dozat decît SiO_2 şi pierderea la calcinare, astfel că restul de 1,7% reprezintă alte impurităţi ca: Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO şi alcalii.

2. STUDIUL DESHIDRATĂRII HIDROXIDULUI DE MAGNEZIU MARIN

Deshidratarea hidroxidului de magneziu marin s-a cercetat asupra celor două probe cu compoziţia chimică din capitolul precedent, cu ajutorul analizei termice diferenţiale, a uscării în etuvă electrică la 100°C pînă la greutate constantă şi a calcinării la diferite temperaturi constante, într-un cuptor electric de laborator cu baghete de silită şi regulator automat pentru menţinerea temperaturilor constante.

S-au cercetat simultan cantităţi mici de aproximativ 1 gram (1,0022 g proba 1 şi 1,0136 g proba 2) în creuzete de platină şi cantităţi mai mari de 35 g (proba 1 şi 2) în creuzete de şamot refractar.

Temperaturile calcinărilor simultane (8—16½ ore) pînă la obţinerea greutăţii constante, au fost: 200, 300, 400, 500, 700, 800, 900 şi 1000°C.

Greutățile probelor 1 și 2 după calcinări la diferite temperaturi, pierderile de greutate și procentele apei eliminate față de totalul apei conținute luate drept etalon (100%) sînt redate în tabelele 2 și 3.

După datele procentuale de apă eliminată la diferite temperaturi, din tabelele 2 și 3, ale probelor 1 și 2, s-au trasat curbele de deshidratare din figurile 2 și 3.

Tabela 2

Deshidratarea hidroxidului de magneziu marin în creuzet de platină

Temp. în °C	Proba 1			Proba 2		
	Greutatea g	Pierderea de greutate g	Apa eliminată %	Greutatea g	Pierderea de greutate g	Apa eliminată %
20	1,0022	—	—	1,0136	—	—
100	0,9472	0,0550	13,60	0,9611	0,0525	13,10
200	0,9181	0,0841	20,80	0,9153	0,0983	24,50
300	0,9034	0,0988	24,40	0,9075	0,1061	26,50
400	0,6459	0,3563	88,30	0,6660	0,3476	86,90
500	0,6261	0,3761	93,20	0,6474	0,3662	91,50
700	0,6065	0,3957	98,00	0,6227	0,3909	97,70
900	0,6038	0,3984	98,70	0,6184	0,3952	98,80
1000	0,5988	0,4034	100,00	0,6136	0,4000	100,00

Tabela 3

Deshidratarea hidroxidului de magneziu marin în creuzet de șamot refractar

Temperatura în °C	Proba 1			Proba 2		
	Greutatea g	Pierderea de greutate g	Apa eliminată %	Greutatea g	Pierderea de greutate g	Apa eliminată %
20	35,00	—	—	35,00	—	—
100	33,20	1,80	13,00	33,20	1,80	13,10
200	32,00	3,00	21,70	32,10	2,90	21,10
300	31,50	3,50	25,30	31,50	3,50	25,50
400	24,50	10,50	76,10	25,05	9,95	72,60
500	22,15	12,85	93,10	22,27	12,73	92,90
700	21,50	13,50	97,80	21,55	13,45	98,10
900	21,30	13,70	99,20	21,40	13,60	99,30
1000	21,20	13,80	100,00	21,30	13,70	100,00

După cum reiese din diagrama din figura 1, hidroxidul de magneziu marin pierde apa higroscopică (legată fizic) pînă la 130°C. Între 220 și 270°C se elimină apa zeolitică dintre straturile particulelor elementare organizate ale rețelei de brucită, iar între 340 și 446°C apa de constituție (legată chimic, molecular). Pe măsură ce hidroxidul de magneziu marin se deshidratează, el trece treptat într-o formă metastabilă de oxid de magneziu, MgO, care se menține pînă la 780°C, cînd începe dezorganizarea

formei metastabile de MgO şi formarea cristalelor de periclaz, care fenomen de cristalizare a periclazului se accentuează la aproximativ 840°C, după ce s-a degajat tot CO_2 de la carbonatarea impurităţii de CaO. De aici urmează organizarea cristalelor în structura lor normală şi creşterea cristalitelor de periclaz.

Aceste transformări ale hidroxidului de magneziu marin în timpul deshidratării sînt în perfectă concordanţă cu transformările hidroxidului de magneziu artificial, studiate de O. B o l g i u şi A. D u m i t r e s c u [7].

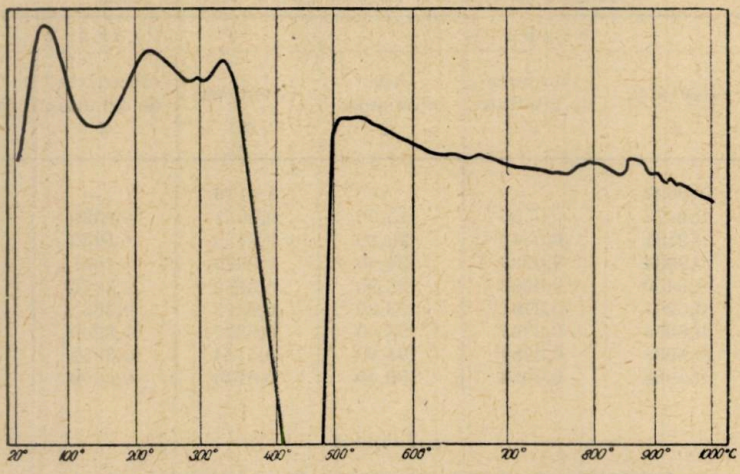


Fig. 1. — Diagrama analizei termice diferenţiale a hidroxidului de magneziu marin.

În afara deshidratării hidroxidului de magneziu marin, din diagrama analizei termice diferenţiale mai reies şi două fenomene de decarbonatare. Acestea provin prima din $MgCO_3$, format prin parţiala carbonatare în atmosferă a hidroxidului de magneziu marin şi a doua din $CaCO_3$, format prin carbonatarea hidroxidului de calciu (2,10 respectiv 2,45% CaO) prezent ca impuritate în hidroxidul de magneziu marin.

După cum se vede din diagramă prima decarbonatare, aceea a $MgCO_3$, are loc la 660°C, iar a doua şi anume aceea a $CaCO_3$, la 840°C.

Comparînd curbele de deshidratare din figurile 2 şi 3, vedem că ele arată în linii generale acelaşi lucru. Mai precise sînt bineînţeles datele arătate în figura 2, unde s-a lucrat cu cantităţi mici în creuzete de platină. Aceste date sînt confirmate de curbele din figura 3. Din figurile 2 şi 3 se vede că hidroxidul de magneziu marin pierde prin uscare pînă la 100°C 13,0—13,6% din apa conţinută.

La deshidratarea hidroxidului de magneziu marin între 100 şi 1000°C în cuptorul electric se petrec următoarele:

Deshidratarea este mare între 100 şi 200°C, cînd se elimină între 20,8 şi 24,5% din apă şi mică între 200 şi 300°C, cînd 24,4 pînă la 26,5% din apă este eliminată.

În intervalul dintre 200 şi 300°C, mai precis, după cum arată diagrama analizei termice diferenţiale, între 220 şi 270°C, se elimină apa zeolitică a brucitei. Apa de constituţie, rezultată din transformarea brucitei (hidroxidului de magneziu) în oxid de magneziu:

$$Mg\ (OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O,$$

se degajă, după cum am văzut, între 340 şi 446°C. Acest lucru rezultă

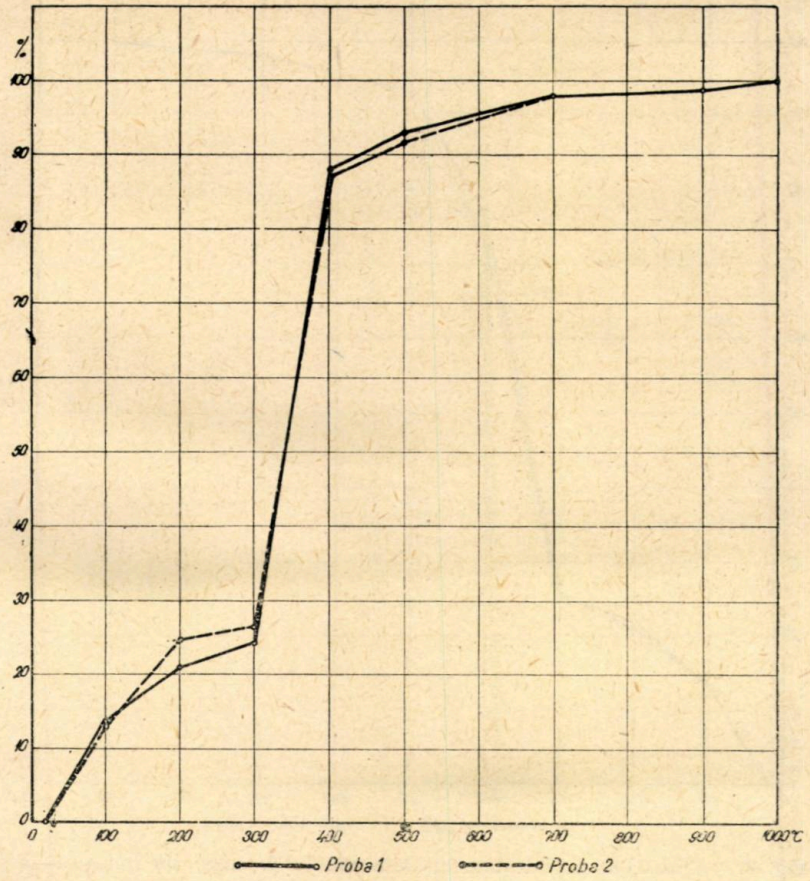


Fig. 2. — Curbele de deshidratare ale hidroxidului de magneziu marin calcinat în creuzet de platină.

clar şi din curbele de deshidratare din figurile 2 şi 3, care ne arată că între 300 şi 400°C are loc cea mai mare pierdere de apă (curba devine aproape verticală). Figura 2 ne arată că la calcinări pînă la 400°C se elimină 86,9—88,3% din apă, iar figura 3 că în cazul calcinărilor în creuzete de şamot refractar această eliminare de apă este mai mică şi anume între 72,6 şi 76,1%.

Această discordanță se datorește faptului că la 400°C nu toată apa de constituție a plecat, iar în cantități mai mici și în creuzete de platină, această eliminare de apă legată chimic (molecular) este mai avansată.

Între 400 și 500°C are loc eliminarea restului de apă de constituție, care se termină după cum rezultă din diagrama analizei termice diferen-

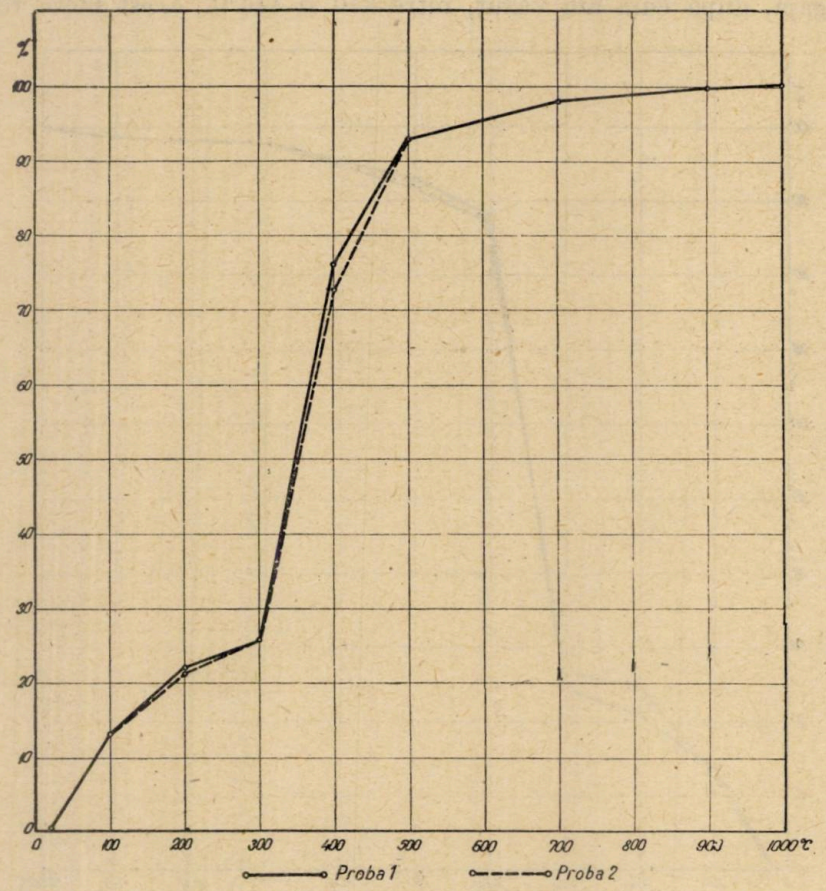


Fig. 3. — Curbele de deshidratare ale hidroxidului de magneziu marin calcinat în creuzet de șamot refractar.

țiale la 446°C. Aceasta explică de ce, între 400 și 500°C în figura 2 pierderea la calcinare este mult mai mică decît în figura 3.

După cum arată atît figura 2, cît și figura 3, la calcinări pînă la 500°C se elimină între 91,5 și 93,2% din apa conținută inițial în hidroxidul de magneziu marin. Între 500 și 1000°C nu mai pleacă decît restul de apă de 6,8—8,5%.

Degajarea de H_2O este mult mai pronunţată între 500 şi 700°C decît între 700 şi 900°C. După calcinări pînă la 900°C 98,7—99,3% din apa conţinută iniţial în hidroxidul de magneziu marin a fost eliminată.

Restul de 0,7—1,3% apă pleacă între 900 şi 1000°C, astfel că după o calcinare îndelungată la 1000°C oxidul de magneziu rezultat din hidroxidul de magneziu marin poate fi considerat complet deshidratat şi transformat în cristale foarte mici de periclaz.

3. STUDIUL SINTERIZĂRII OXIDULUI DE MAGNEZIU MARIN

a. Metoda de lucru pentru obţinerea probelor de sinterizare. Oxidul de magneziu marin s-a calcinat timp de 8 ore într-un cuptor electric cu baghete de silită la 1000°C, iar apoi s-a măcinat fin şi trecut complet prin sita de 4 900 ochiuri pe cm^2.

Adaosurile fondante, ale căror compoziţii chimice sînt arătate în tabela 1, au fost şi ele fin măcinate şi trecute complet prin sita de 4 900 ochiuri pe cm^2.

Din cîte 800 grame oxid de magneziu marin calcinat şi fin măcinat, cu cîte 40 respectiv 60 grame adaos fondant, cu excepţia adaosurilor de serpentin, la care cantităţile adăugate au fost de 70 respectiv 90 grame, au fost elaborate prin intimă amestecare şi perfectă omogenizare, într-un mojar mecanic de porţelan, 16 amestecuri diferite. Pentru o mai bună omogenizare, amestecurile obţinute în mojarul mecanic de porţelan au fost subdivizate în cîte 8 porţiuni de aproximativ 100 grame fiecare. Acestea au fost remojarate manual într-un mojar de porţelan, trecute complet prin sita de 900 ochiuri pe cm^2 şi reamestecate şi omogenizate din nou între ele.

S-au preparat astfel 16 probe de amestecuri de oxid de magneziu marin cu proporţiile de adaosuri fondante de mai jos şi o a 17-a probă fără adaosuri:

Proba 1 :	oxid	de	magneziu	marin	+	11,25%	serpentină	
Proba 2 :	,,	,,	,,	,,	+	8,75%	,,	
Proba 3 :	,,	,,	,,	,,	+	7,5 %	minereu	de fier
Proba 4 :	,,	,,	,,	,,	+	5 %	,,	,, ,,
Proba 5 :	,,	,,	,,	,,	+	7,5 %	alumină	tehnică
Proba 6 :	,,	,,	,,	,,	+	5 %	,,	,,
Proba 7 :	,,	,,	,,	,,	+	7,5 %	argilă	ordinară
Proba 8 :	,,	,,	,,	,,	+	5 %	,,	,,
Proba 9 :	,,	,,	,,	,,	+	7,5 %	argilă	refractară
Proba 10 :	,,	,,	,,	,,	+	5 %	,,	,,
Proba 11 :	,,	,,	,,	,,	+	7,5 %	bauxită	feruginoasă
Proba 12 :	,,	,,	,,	,,	+	5 %	,,	,,
Proba 13 :	,,	,,	,,	,,	+	7,5 %	silicagel	
Proba 14 :	,,	,,	,,	,,	+	5 %	,,	
Proba 15 :	,,	,,	,,	,,	+	7,5 %	steril	de flotaţie
Proba 16 :	,,	,,	,,	,,	+	5 %	,,	,,
Proba 17 :	,,	,,	,,	,,			fără adaos.	

Cîte 750 grame din cele 17 probe de mai sus au fost amestecate şi umectate uniform cu cîte 150 grame leşie bisulfitică.

Din fiecare amestec umectat cu leşie bisulfitică s-au fasonat prin presare hidraulică la presiunea de 750 kg/cm², cîte trei probe cilindrice de 7,3 mm ∅ şi aproximativ 3,8 mm înălţime.

După presare probele fasonate au fost uscate mai întîi la aer timp de 24 ore, iar apoi în etuvă: 3 ore la 50°C, 2 ore la 70°C şi alte 3 ore la 90°C.

După uscare completă probele au fost încărcate în cuptor pentru ardere.

b. Arderea pentru sinterizare a probelor. Arderea probelor pentru sinterizare s-a făcut într-un cuptor de laborator cu gaz metan de aproximativ 1,5m³ capacitate de ardere (0,8×1,2×1,6 m înălţime). Cele 51 (17×3) probe cilindrice pentru sinterizare au fost aşezate pe altarul cuptorului şi arse la 1700°C.

Durata arderii de sinterizare a fost de 270 ore în total, dintre care 88 ore ridicarea temperaturii pînă la 1700°C, 12 ore palier constant la temperatura maximă şi 170 ore răcirea cuptorului.

Temperatura de ardere a fost verificată cu ajutorul conurilor pirometrice (C.S. 30, 31, 32 şi 33, corespunzătoare temperaturilor de 1670, 1690, 1710 şi 1730°C) şi a unui pirometru optic.

c. Caracteristicile tehnologice ale oxidului de magneziu marin sinterizat la 1700°C cu ajutorul diferitelor adaosuri. Judecînd după aspectul exterior, toate probele cu adaosuri fondante crăpate în multe locuri din cauza contracţiei la ardere foarte mari, s-au sinterizat perfect. Cu ochiul liber nu se văd nici un fel de pori sau umflături, iar în spărtură toate masele prezintă o suprafaţă acoperită de cristalite strălucitoare.

Pentru a putea aprecia gradul de sinterizare şi calitatea oxidului de magneziu marin sinterizat la 1700°C cu ajutorul diferitelor adaosuri s-au determinat următoarele caracteristici tehnologice: densitatea (greutatea specifică), densitatea aparentă (greutatea volumetrică), capacitatea de absorbţie, porozitatea aparentă, porozitatea totală, tendinţa de hidratare şi refractaritatea.

Determinarea densităţii sau greutăţii specifice s-a făcut conform prevederilor STAS 125—49, cu ajutorul unor picnometre de 50 cm³ capacitate, prevăzute cu termometru, dop şlefuit şi tub capilar.

Tot experimental s-a determinat şi *densitatea aparentă* (greutatea volumetrică) şi *capacitatea de absorbţie* pentru apă.

Porozitatea aparentă a fost calculată. Ea este produsul dintre capacitatea de absorbţie şi densitatea aparentă.

$$P_a = C_a \cdot D_a$$

Porozitatea totală P_t a fost calculată cu ajutorul ecuaţiei:

$$P_t = \frac{(D - D_a) \cdot 100}{D},$$

în care D este densitatea şi D_a densitatea aparentă.

Tendința de hidratare a oxidului de magneziu marin sinterizat a fost determinată cu ajutorul unui aparat construit special. Ea se exprimă în procente şi este diferența dintre pierderea la calcinare la 1000°C a aproximativ 5 grame substanță hidratată timp de 5 ore în vapori de apă, exprimată în procente şi pierderea la calcinare la 1000°C a aproximativ 5 grame substanță nehidratată, exprimată de asemenea în procente.

Tendința de hidratare s-a determinat asupra unor particule de oxid de magneziu marin sinterizat de dimensiunea cuprinsă între 0,10 şi 0,09 mm (sortate cu ajutorul sitelor de 3 600 şi 4 900 ochiuri pe cm^2).

Refractaritatea a fost determinată pe conuri tăiate din cele 17 probe sinterizate la 1700°C şi nu pe conuri obținute din pulberi de material. Ea a fost atît pentru oxidul de magneziu marin sinterizat fără adaosuri fondante, cît şi pentru toate cele 16 probe de oxid de magneziu marin sinterizat cu ajutorul diferitor adaosuri fondante, de peste 2000°C, probele rezistînd încă bine (rămînînd nediformate, în picioare) după ce conul pirometric Seger 42 a căzut.

Densitatea, densitatea aparentă, capacitatea de absorbție, porozitatea aparentă, porozitatea totală şi tendința de hidratare a oxidului de magneziu marin sinterizat la 1700°C cu ajutorul celor 8 adaosuri fondante, cu analizele chimice arătate în tabela 1 şi a oxidului de magneziu marin sinterizat la aceeaşi temperatură fără adaosuri fondante, sînt arătate în tabela 4.

Densitatea (greutatea specifică) cea mai mare de 3,57 resp. 3,59 sau 3,60 g/cm^3 au prezentat-o probele 3 şi 4, cu 7,5% resp. 5% minereu de fier şi probele 11 şi 12, cu 7,5% resp. 5% bauxită feruginoasă ca adaos fondant.

Oxidul de magneziu marin sinterizat fără adaosuri a avut densitatea 3,51 g/cm^3. S-a constatat că serpentina, sterilul de flotație (care este un deşeu silicios cu ceva oxid de fier şi alumină) silicagelul şi argila refractară şi cea ordinară, cît şi alumina tehnică, cînd sînt folosite cu adaosuri fondante nu măresc cu mult greutatea specifică a produsului rezultat, valorile ei variind în speță între 3,5 şi 3,54 g/cm^3.

De asemenea şi *densitățile aparente* (greutățile volumetrice) cele mai mari, de 3,25—3,27 g/cm^3, au fost întîlnite la probele 3 şi 4, respectiv la proba 12, adică la probele cu minereu de fier şi proba cu 5% bauxită feruginoasă ca adaos fondant.

Proba 17, fără adaos fondant, a avut densitatea aparentă cea mai scăzută de 2,65 g/cm^3. Celelalte probe au avut densități aparente între 3,04 şi 3,21 g/cm^3.

Capacitatea de absorbție pentru apă cea mai mare de 8,32% a avut-o bineînțeles proba fără adaos fondant. Probele cu adaosuri fondante au avut pentru capacitatea de absorbție valori între 1,21 şi 3,07%. Valorile maxime de 2,89 şi 3,07 s-au găsit la probele 5 şi 6, cu alumină tehnică ca adaos fondant, iar valorile minime de 1,21 şi 1,24% s-au întîlnit la probele 3 şi 4, cu minereu de fier ca adaos fondant.

Porozitatea aparentă fiind funcție de densitatea aparentă şi capacitatea de absorbție, iar porozitatea totală funcție de densitatea şi densitatea aparentă a diferitelor probe, au rezultat *porozitățile aparente* maxime

Tabela 4

Proba nr.	Adaos fondant %		Densitatea g/cm³	Densitatea aparentă g/cm³	Capacitatea de absorbţie %	Porozitatea aparentă %	Porozitatea totală %	Tendinţa de hidratare %
1	Serpentină	11	3,50	3,15	1,51	4,76	10,00	0,76
2	Serpentină	8,7	3,52	3,17	1,63	5,17	9,94	0,58
3	Minereu de fier	7,5	3,57	3,25	1,21	3,93	8,96	1,85
4	Minereu de fier	5	3,59	3,27	1,24	4,05	8,91	1,92
5	Alumină tehnică	7,5	3,54	3,04	2,89	8,79	14,12	2,14
6	Alumină tehnică	5	3,53	3,05	3,07	9,36	13,60	1,91
7	Argilă ordinară	7,5	3,54	3,21	1,52	4,88	9,32	0,63
8	Argilă ordinară	5	3,51	3,16	1,67	5,28	9,97	0,65
9	Argilă refractară	7,5	3,53	3,14	2,02	6,34	11,05	0,68
10	Argilă refractară	5	3,53	3,12	2,11	6,58	11,61	0,65
11	Bauxită feruginoasă	7,5	3,57	3,14	1,42	4,46	12,04	2,14
12	Bauxită feruginoasă	5	3,60	3,26	1,31	4,27	9,44	2,31
13	Silicagel	7,5	3,52	3,08	2,17	6,68	12,50	0,37
14	Silicagel	5	3,53	3,08	2,54	7,82	12,75	0,54
15	Steril flotaţie	7,5	3,53	3,11	2,08	6,47	11,90	0,47
16	Steril flotaţie	5	3,53	3,11	2,39	7,42	11,90	0,55
17	fără		3,51	2,65	8,32	22,05	24,50	3,85

de 8,79 şi 9,36%, respectiv *porozităţile totale maxime* de 14,12 şi 13,60% pentru probele 5 şi 6, cu alumină tehnică, iar porozităţile aparente minime de 3,93 şi 4,05%, respectiv porozităţile totale minime de 8,96 şi 8,91% pentru probele 3 şi 4 cu minereu de fier ca adaos fondant.

Proba 17, fără adaos fondant, a avut o porozitate aparentă (pori deschişi) de 22,05% şi o porozitate totală (pori deschişi plus pori închişi) de 24,50%.

Celelalte probe de oxid de magneziu marin sinterizat la 1700°C cu ajutorul diferitor alte adaosuri fondante au prezentat porozităţi aparente între 4,27 şi 7,82% şi porozităţi totale între 9,32 şi 12,75%.

Tendinţa de hidratare a oxidului de magneziu marin are, după cum se vede din tabela 4, în general valori relativ mari pentru o sinterizare făcută la 1700°C.

Aceasta se datoreşte nu atît conţinutului mare de 3,27 resp. 3,80% CaO a oxidului de magneziu marin calcinat, cît fineţei particulelor (diametrul particulelor cuprins între 0,10 şi 0,09 mm), sortate cu ajutorul sitelor de 3 600 şi 4 900 ochiuri pe cm^2. La această mare fineţe a particulelor suprafaţa totală de reacţie, în speţă de hidratare, fiind relativ mare, este normal ca şi valorile tendinţei de hidratare să fie mai mari decît în cazul unei fineţi mai reduse a particulelor.

Oxidul de calciu din oxidul de magneziu marin sinterizat se hidratează la rece foarte uşor, în timp ce periclazul mult mai greu.

La cald hidratarea periclazului (MgO) din oxidul de magneziu marin este, după cum se ştie, foarte mult accelerată. Hidroxidul de magneziu se deshidratează pe de altă parte, la calcinare, cu mult mai uşor decît hidroxidul de calciu.

După cum rezultă din tabela 4 (şi după cum este şi normal să fie) cea mai mare valoare pentru tendinţa de hidratare, de 3,85%, o prezintă oxidul de magneziu marin sinterizat la 1700°C fără adaosuri fondante (proba 17).

Aceasta din cauză că impurităţile incluse (SiO_2, Fe_2O_3 şi Al_2O_3) sînt în cantitate prea mică pentru a consuma prin reacţii chimice toată cantitatea de 3,27 resp. 3,80% CaO. O bună parte din oxidul de calciu rămînînd deci în stare liberă (necombinat), el măreşte bineînţeles sensibil valoarea tendinţei de hidratare. Dintre probele cu diferite adaosuri fondante, valorile cele mai mari pentru tendinţa de hidratare le prezintă probele cu adaos de bauxită feruginoasă, alumină tehnică şi minereu de fier. La probele 11 şi 12, cu adaos de bauxită feruginoasă, valorile relativ foarte mari de 2,14 resp. 2,31% se datoresc formării de brownmillerit (aluminatferittetracalcic, $4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$), care, după cum se ştie din chimia cimenturilor, se hidratează extrem de uşor, transformîndu-se în aluminattricalcichexahidrat ($3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,H_2O$) şi ferit de calciu hidratat ($CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$).

Probele 5 şi 6, cu adaos de alumină tehnică, au valorile mari de 2,14 resp. 1,91%, deoarece în acest caz se formează la sinterizare cu precădere aluminat monocalcic ($CaO \cdot Al_2O_3$), care se hidratează foarte uşor.

Probele 3 şi 4, cu adaos de minereu de fier au valorile mari de 1,85 resp. 1,92%, deoarece aici se formează în principal ferit dicalcic ($2\,CaO \cdot Fe_2O_3$), care se hidratează de asemenea foarte uşor.

Din tabela 4 se vede clar că probele cu adaosuri fondante cu un conţinut important de SiO_2 (silicagel, steril de flotaţie de la Deva, serpentină şi argilă refractară sau ordinară) au valori sensibil sub 1%, adică valorile cele mai mici pentru tendinţa de hidratare. Aceasta se explică prin faptul că în cazul adaosurilor fondante silicioase se formează în timpul sinterizării oxidului de magneziu marin cu precădere silicat dicalcic ($2\,CaO \cdot SiO_2$), care, după cum se ştie din chimia lianţilor, se hidratează foarte greu (la rece chiar extrem de greu).

Este deci foarte normal că s-au găsit valorile cele mai mici de 0,37 — 0,55% la probele 13, 14, 15 şi 16, cu adaosuri fondante de silicagel şi steril de flotaţie, adică la probele cu adaosuri silicioase.

Valori ceva mai mari, între 0,58 şi 0,76% s-au găsit la probele 1, 2, 7, 8, 9 şi 10 cu : serpentină, argilă ordinară şi argilă refractară, care toate conţin silice în proporţie importantă faţă de conţinutul lor de Al_2O_3 şi Fe_2O_3.

În concluzie, rezultă că tendinţa de hidratare a oxidului de magneziu marin sinterizat este relativ *mică* în cazul adaosurilor fondante silicioase (serpentină, steril de flotaţie, silicagel, argilă refractară şi argilă ordinară), că ea este relativ *mare* în cazul adaosurilor aluminoase (alumină tehnică) şi feruginoase (minereu de fier) şi *maximă* în cazul adaosurilor aluminoase şi feruginoase (bauxită feruginoasă).

4. ANALIZA ROENTGENOCRISTALOGRAFICĂ A HIDROXIDULUI ŞI OXIDULUI DE MAGNEZIU MARIN

În vederea determinării caracteristicilor structurale ale hidroxidului şi oxidului de magneziu marin în stare uscată, calcinată şi sinterizată, s-au efectuat o serie de analize roentgenografice.

Unghiurile de difracţie s-au determinat după metoda pulberilor (Debye-Scherrer). Determinările s-au făcut cu o instalaţie T.U.R., folosindu-se radiaţia anticatodei de Cu, filtrată prin folie de Ni (rad. Cu $K\alpha$).

Diametrul camerei de lucru 57,3 mm, expunerea două ore la tensiunea de 40 kV şi un curent de tub de 14 mA.

Rezultatele au dovedit că hidroxidul de magneziu marin este identic din punct de vedere structural cu hidroxidul de magneziu rezultat din arderea şi hidratarea ulterioară a magnezitei (carbonatului de magneziu $MgCO_3$).

Debyegrama hidroxidului de magneziu marin (fig. 4) şi debyegrama hidroxidului de magneziu obţinut din magnezită (fig. 5) prezintă ambele aceleaşi interferenţe ale difracţiei razelor X, caracteristice structurii hexagonale ale brucitei, $Mg(OH)_2$.

Prin calcinare la o temperatură de peste 1000°C, atît hidroxidul de magneziu marin, cît şi hidroxidul de magneziu obţinut din

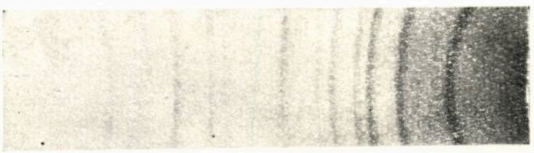


Fig. 4. — Debyegrama hidroxidului de magneziu marin.

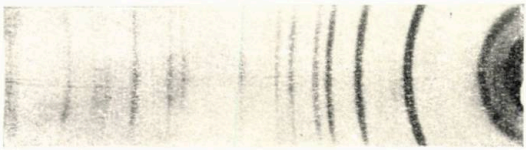


Fig. 5. — Debyegrama hidroxidului de magneziu obținut din magnezită.

Fig. 6. — Debyegrama oxidului de magneziu obținut din magnezită.

Fig. 7. — Debyegrama oxidului de magneziu marin calcinat la 1000°C.

Fig. 8. — Debyegrama oxidului de magneziu marin cu 7,5 % steril de flotație ca adaos fondant, sinterizat la 1700°C.

magnezită se transformă în oxid de magneziu sub formă de cristale de periclaz. Acest lucru reiese în mod clar din debyegramele din figurile 6, 7 şi 8.

Debyegrama oxidului de magneziu obţinut din magnezită (fig. 6) reprezintă o structură cubică cu feţe centrate, avînd parametrul reţelei de 4,140 Å. Aceeaşi structură o prezintă şi debyegrama oxidului de magneziu marin calcinat la temperatura de 1000° C (fig. 7) avînd parametrul reţelei de 4,198 Å, precum şi debyegrama oxidului de magneziu marin cu 7,5% adaos de steril de flotaţie ca fondant, sinterizat la temperatura de 1700°C (fig. 8).

În debyegrama oxidului de magneziu obţinut din magnezită (fig. 6) au apărut între liniile de interferenţă corespunzînd difracţiei feţelor cu indicii cristalografici *h k l* 200 şi 220 două linii caracteristice brucitei (din debyegramele din fig. 4 şi 5). Aceasta înseamnă că oxidul de magneziu obţinut din magnezită s-a hidratat între timp în mod parţial, astfel încît în momentul efectuării analizei roentgenografice exista în probă periclaz, MgO, ca substanţă de bază şi peste 10% brucită $Mg(OH)_2$, ca impuritate. S-a verificat acest lucru adăugînd oxidului de magneziu marin calcinat la 1000°C(debyegrama din fig. 7) circa 15% hidroxid de magneziu marin (debyegrama din fig. 4). Făcînd amestecului intim a substanţelor de mai sus o nouă analiză roentgenografică s-a confirmat ipoteza de mai sus, debyegrama obţinută fiind identică cu debyegrama din figura 6.

De aici s-a tras concluzia că oxidul de magneziu obţinut din magnezită este impurificat cu peste 10% hidroxid de magneziu (brucită).

Din debyegrama oxidului de magneziu marin (fig. 7) rezultă că materialul analizat roentgenografic se prezintă mai pur decît oxidul de magneziu obţinut din magnezită (debyegrama din fig. 6), deoarece aici nu apar alte linii decît cele ale periclazului, iar acestea sînt mult mai bine conturate decît în debyegrama din figura 6.

Din debyegrama oxidului de magneziu marin cu 7,5% adaos de steril de flotaţie ca fondant, sinterizat la temperatura de 1700°C (fig. 8) se vede că adaosul nu modifică aspectul debyegramei, iar liniile caracteristice ale periclazului apar de asemenea foarte bine conturate (ca în debyegrama din fig. 7).

Faptul că în debyegrama din figura 8 liniile caracteristice periclazului sînt mai subţiri şi tot atît de pronunţate ca în debyegrama din figura 7 dovedeşte că prin sinterizare la temperatura de 1700°C cristalitele de periclaz au devenit mult mai mari decît au fost iniţial în oxidul de magneziu marin calcinat la temperatura de 1000°C, condiţiile practice de lucru fiind identice.

Pentru o mai bună demonstrare a caracteristicilor structurale ale oxidului de magneziu marin calcinat la temperatura de 1000°C (debyegrama din fig. 7), s-a alcătuit tabela 5, care cuprinde indicii cristalografici *h k l* ai planelor, distanţele planelor reticulare *d*, precum şi intensităţile liniilor de interferenţă *I* ale difracţiei razelor X ale oxidului

de magneziu marin, alături de cele ale oxidului de magneziu pur, determinate de H. E. Swanson şi E. Tatge [8].

Tabela 5

Comparaţia caracteristicilor structurale ale oxidului de magneziu marin cu cele ale oxidului de magneziu pur obţinut prin calcinarea carbonatului de magneziu (după H.E. Swanson şi E. Tatge)

Linia Nr.	Indicii *h k l*	Oxid de magneziu marin		Oxid de magneziu pur	
		d	*I**)	*d*	*I*
1	111	2,4280	s	2,4310	10
2	200	2,0924	ft	2,1060	100
3	220	1,4756	t	1,4890	52
4	311	1,2653	s	1,2700	4
5	222	1,2084	m	1,2160	12
6	400	1,0531	s	1,0533	5
7	331	0,9645	fs	0,9665	2
8	420	0,9403	m	0,9419	17
9	422	0,8592	m	0,8600	15
10	511 333	0,8086	fs	0,8109	3

*) fs = foarte slab, s = slab, m = mediu, t = tare, ft = foarte tare.

Din această comparaţie rezultă în mod evident că oxidul de magneziu marin este identic din punct de vedere structural cu oxidul de magneziu pur obţinut prin calcinarea carbonatului de magneziu fără impurităţi. Într-adevăr cele 10 linii corespund acelorași indici *h k l*, iar intensităţile şi distanţele planelor reticulare sînt foarte apropiate.

Diferenţa dintre distanţele planelor reticulare *d* ale oxidului de magneziu marin faţă de cele ale oxidului de magneziu pur corespund unei variaţii a parametrului reţelei de ordinul sutimii de Å (cca. 0,02 Å) şi se datoreşte impurităţilor conţinute în oxidul de magneziu marin (0,64% SiO_2, 0,34% Fe_2O_3, 1,08% Al_2O_3 şi 3,27% CaO).

5. ANALIZA DILATOMETRICĂ A OXIDULUI DE MAGNEZIU MARIN SINTERIZAT LA 1700°C CU AJUTORUL DIFERITELOR ADAOSURI FONDANTE

Din ansamblul celor 16 probe de oxid de magneziu marin cu diferite adaosuri fondante şi a probei 17 fără adaosuri, studiate în această lucrare, s-au luat pentru studiul dilatometric al magneziei marine sinterizate numai trei probe şi anume:

Proba 2 (MgO marin + 8,75% serpentină) (fig. 9);

Proba 3 (MgO marin + 7,5 % minereu de fier) (fig. 10);

Proba 15 (MgO marin + 7,5 % steril de flotaţie, deşeu silicios) (fig. 11).

Din diagramele dilatometrice din figurile 9, 10 şi 11 rezultă că în toate trei cazurile sinterizarea oxidului de magneziu marin la 1700°C a avut loc în condiţii bune, toate trei probele fiind perfect sinterizate.

Faptul că în toate cazurile dilatația liniară a fost *reversibilă* și nu s-au constatat nici un fel de schimbări de pantă de dilatație denotă că în timpul analizei dilatometrice nu a mai avut loc la oxidul de magneziu marin sinterizat la 1700°C nici o sinterizare ulterioară (complimentară), nici o nouă reacție în stare solidă între MgO și adaosurile fondante, nici

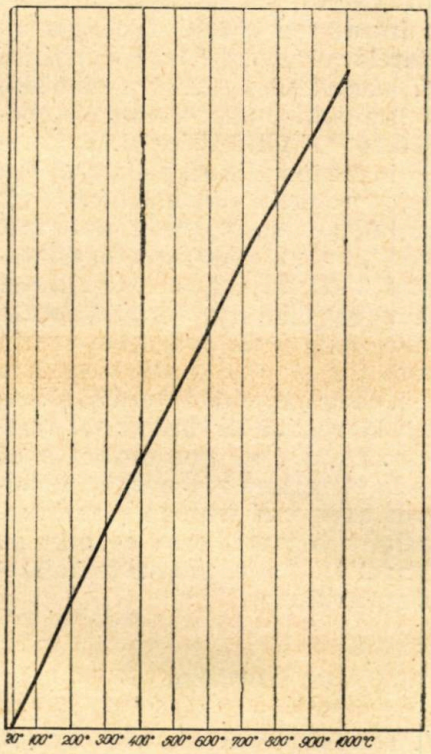


Fig. 9. — Diagrama dilatometrică a oxidului de magneziu marin cu 8,75 % serpentină ca adaos fondant, sinterizat la 1700°C.

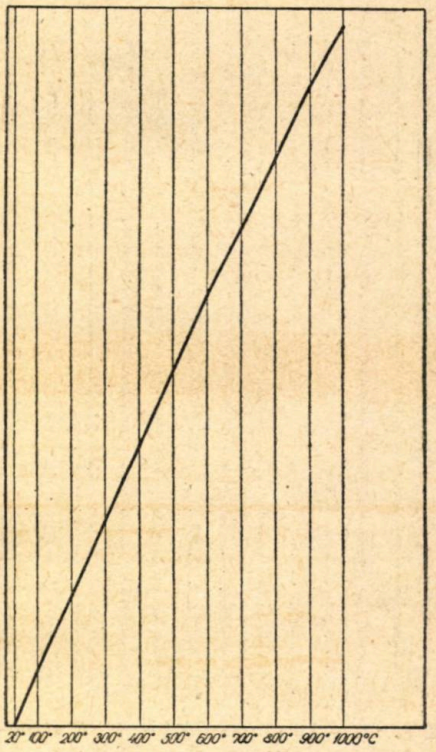


Fig. 10. — Diagrama dilatometrică a oxidului de magneziu marin cu 7,5 % minereu de fier ca adaos fondant, sinterizat la 1700°C.

o transformare polimorfă a oxidului de magneziu marin, respectiv nici o înmuiere sau umflare a masei sinterizate sau, în sfîrșit, vre-o volatilizare ulterioară parțială a unuia dintre componenții oxidului de magneziu marin impur, provenit de la unul din adaosurile fondante introduse pentru ușurarea sinterizării.

Dilatația termică a oxidului de magneziu transformat prin sinterizare în periclaz a fost studiată de un număr mare de cercetători atît pe cristale transparente de periclaz, obținute prin fuziune, cît și pe magnezie pură, pe așa numita „Magnesia Normalkörper", a Manufacturii Naționale de Porțelan din Berlin.

S-a constatat în ambele cazuri că dilatația termică a periclazului (magneziei pure) este regulată și aproximativ liniară pînă la 1000°C.

Coeficientul de dilatație termică a magneziei stiriene (austriace) arse este 13.10^{-6} (20—1000°C) după P. Lebeau [9], iar a magneziei pure $14{,}2.10^{-6}$, respectiv max. $15{,}1.10^{-6}$ (300 — 700°C) după F. H. Norton [10] şi $14{,}2.10^{-6}$ (25—1200°C) după K. Konopicky [11].

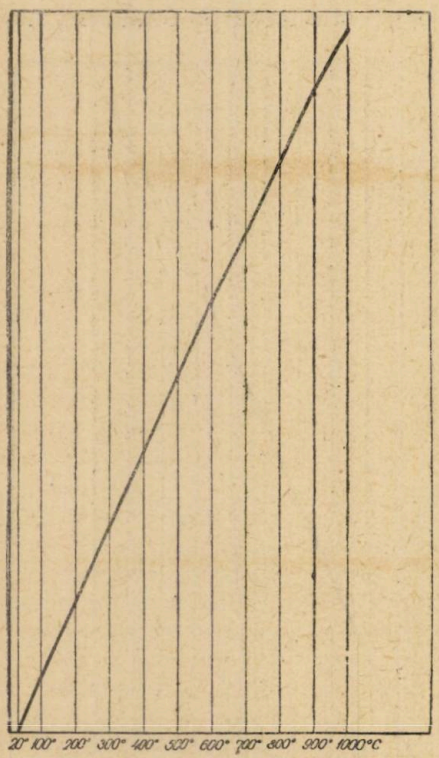


Fig. 11. — Diagrama dilatometrică a oxidului de magneziu marin cu 7,5 % steril de flotație (deșeu silicios), sinterizat la 1700°C.

Coeficientul de dilatație termică mediu între 20 şi 1000°C fiind pentru refractarele : argiloase 7.10^{-6}, bauxitice 7.10^{-6}, corindonice 7.10^{-6}, cianitice $5{,}5.10^{-6}$, cromitice 9.10^{-6}, cromomagnezitice 10.10^{-6} şi forsteritice 12.10^{-6}, rezultă prin comparație că periclazul sau magnezia provenită din magnezită, cît şi oxidul de magneziu marin sinterizat la 1700°C, au un coeficient de dilatație termică relativ foarte mare. Acest coeficient de dilatație termică foarte mare face oxidul de magneziu marin sinterizat (ca şi oxidul de magneziu provenit din magnezită naturală) foarte sensibil la schimbări bruşte de temperatură. De aici se poate deduce că produsele refractare magnezitice rezultate vor avea rezistențe la şocuri termice relativ scăzute, ceea ce este de altfel cazul cu toate produsele refractare magnezitice.

III. CONCLUZII

1. Deshidratarea cea mai intensă a hidroxidului de magneziu marin are loc între 340 şi 446°C, cînd apa de constituție (legată chimic, molecular) se degajă şi hidroxidul se transformă în oxid de magneziu marin.

2. Prin calcinarea hidroxidului de magneziu marin la 500°C se elimină peste 91,5 % din apa conținută inițial.

3. Paralel cu deshidratarea hidroxidului de magneziu marin au loc şi două decarbonatări distincte.

Prima, la aproximativ 600°C, în proporție mică, a carbonatului de magneziu, format cu ajutorul bioxidului de carbon ce se află în atmosferă din oxidul de magneziu rezultat din deshidratarea hidroxidului şi a doua, la aproximativ 840°C, în proporție mare, a carbonatului de calciu, format în condiții similare, din oxidul de calciu rezultat din deshidratarea hidroxidului de calciu ce se găseşte inițial ca impuritate în hidroxidul de magneziu marin.

4. Prin ardere la 1700°C timp de 12 ore se realizează o bună sinterizare a oxidului de magneziu marin. Acest lucru rezultă din caracteristicile tehnologice (densitate, densitate aparentă, capacitate de absorbţie, porozitate aparentă, porozitate totală şi tendinţă de hidratare) a oxidului de magneziu marin sinterizat cu ajutorul diferitor adaosuri fondante.

5. Densităţile (greutăţile specifice) maxime de 3,57—3,60 g/cm^3 le au probele de oxid de magneziu marin sinterizat cu ajutorul minereului de fier sau a bauxitei feruginoase.

6. Capacitatea de absorbţie maximă, de 2,89—3,07%, o prezintă probele sinterizate cu ajutorul aluminei tehnice ca adaos fondant. Aceasta dovedeşte că alumina tehnică nu este un adaos fondant recomandabil.

7. Tendinţele de hidratare sînt în general relativ mari, deoarece s-a lucrat cu pulberi foarte fine de oxid de magneziu marin sinterizat (fracţiunea dintre sitele de 3600 şi 4900 ochiuri pe cm^2), care prezintă o suprafaţă totală de reacţie, în speţă hidratare, foarte mare.

Probele de oxid de magneziu sinterizat cu ajutorul adaosurilor de minereu de fer, alumină tehnică şi bauxită feruginoasă, cu tendinţe de hidratare mari, de puţin sub 2% (1,85—1,92%) sau ceva peste 2% (2,14—2,31%). Aceasta înseamnă că folosind astfel de materii prime la fabricarea refractarelor magnezitice vor trebui înfrînte mari greutăţi la uscarea produselor nearse.

Tendinţele de hidratare cele mai mici (0,37—0,76%) le prezintă probele sinterizate cu ajutorul adaosurilor fondante silicioase ca: steril de flotaţie, serpentină, argilă refractară, argilă ordinară şi silicagel.

Folosirea serpentinei (silicat de magneziu hidratat: $3MgO.\ 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ impur) ca adaos fondant prezintă avantajul, de a îmbogăţi produsul rezultat cu oxid de magneziu.

8. Indiferent de adaosul fondant folosit la sinterizare, toate 17 probe de oxid de magneziu marin sinterizat au refractaritatea peste 2000°C.

9. S-a dovedit pe cale roentgenografică (metoda Debye-Scherrer) că din punct de vedere structural hidroxidul de magneziu marin este identic cu hidroxidul de magneziu obţinut din magnezită calcinată şi hidratată şi că oxidul de magneziu marin este identic cu oxidul de magneziu obţinut din magnezită.

10. Tot din analizele roentgenografice (Debye-Scherrer) a rezultat că în timpul arderii de sinterizare a oxidului de magneziu marin cristalele de periclaz cresc, ameliorînd prin aceasta calitatea produsului.

11. Din analizele dilatometrice a trei probe de oxid de magneziu marin sinterizat cu ajutorul a diferitor adaosuri fondante a rezultat că prin ardere la 1700°C, timp de 12 ore, se realizează o perfectă sinterizare a acestora.

Toate trei probele de oxid de magneziu marin sinterizat au prezentat o dilataţie liniară *reversibilă*, fără nici un fel de schimbări de pantă de dilataţie.

Primită la redacţie la data de 1 martie 1960.

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ГИДРООКИСИ И СПЕКАНИЕ МОРСКОЙ ОКИСИ МАГНИЯ

РЕЗЮМЕ

Авторы изучали в лабораторной стадии обезвоживание гидроокиси магния и спекание окиси магния, полученных из морской воды и кальцинированного доломита.

Обезвоживание изучалось с помощью двух различных проб морской гидроокиси магния как кальцинированием в платиновом тигле и в огнеупорном шамотном тигле при различных постоянных температурах в электрической печи с силитовыми стержнями и автоматическим регулированием для поддержания постоянных температур, так и с помощью дифференциального термического анализа.

Из 4 кривых обезвоживания и термического дифференциального анализа следовало, что морская гидроокись магния теряет конституционную воду и превращается в окись магния в интервале температур между 340 и 446°C.

Синтез морской окиси магния проводился с добавкой следующих флюсов: 5 и 7,5% железной руды, технического алюминия, обычной глины, огнеупорной глины, железистого боксита, силикагеля, флотационной пустой породы и серпентина (в количестве 8,75 и 11,25%). Из технологических характеристик (плотность, кажущаяся плотность, абсорбционная способность, кажущаяся и общая пористость, тенденция к гидратации и огнеупорность) и из 3-х дилатометрических анализов вытекает, что морская окись магния хорошо спекается обжигом в течение 12 часов при температуре 1700°C.

Было доказано рентгенографическим путем (методом Дебайя-Шеррера), что с точки зрения структуры морская гидроокись магния идентична гидроокиси магния, полученной из кальцинированного магнезита и гидратированная и, что морская окись магния идентична окиси магния, полученной из магнезита.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Диаграмма термического дифференциального анализа морской гидроокиси магния.

Рис. 2. — Кривые обезвоживания морской гидроокиси магния, кальцинированной в платиновом тигле.

Рис. 3. — Кривая обезвоживания морской гидроокиси магния, кальцинированного в шамотном тигле.

Рис. 4. — Дебайграмма морской гидроокиси магния.

Рис. 5. — Дебайграмма гидроокиси магния, полученной из магнезита.

Рис. 6. — Дебайграмма окиси магния, полученной из магнезита.

Рис. 7. — Дебайграмма морской окиси магния, кальцинированной при 1000°C.

Рис. 8. — Дебайграмма морской окиси магния с 7,5% флотационной пустой породы в качестве флюсующей добавки, спеченной при 1700°C.

Рис. 9. — Дилатометрическая диаграмма морской окиси магния с 8,75 % серпентина как флюсующей добавки, спеченной при 1700° С.

Рис. 10. — Дилатометрическая диаграмма морской окиси магния с 7,5 % железной руды как флюсующей добавки, спеченной при 1700°С.

Рис. 11. — Дилатометрическая диаграмма морской окиси магния с 7,5 % флотационной пустой породы (кремнистые отходы), спеченной при 1700°С.

DÉSHYDRATATION DE L'HYDROXYDE DE MAGNÉSIUM ET FRITTAGE DE LA MAGNÉSIE MARINE

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié au laboratoire la déshydratation de l'hydroxyde de magnésium et le frittage de la magnésie extraite de l'eau de mer par la dolomie calcinée.

La déshydratation a été étudiée sur deux échantillons différents d'hydroxyde de magnésium marin, par calcination en creuset de platine et creuset de chamotte réfractaire, à diverses températures constantes, dans un four électrique à baguettes de silite et à régulateur automatique (pour maintenir les températures constantes) et à l'aide de l'analyse thermique différentielle.

Les 4 courbes de déshydratation, aussi bien que l'analyse thermique différentielle ont montré que l'hydroxyde de magnésium marin perd son eau de constitution et se transforme en magnésie dans l'intervalle de température compris entre 340 et 446°C.

Le frittage de la magnésie marine a été réalisé au moyen des ajouts suivants, en proportion de 5 et de 7,5 % : minerai de fer, alumine technique, argile ordinaire, argile réfractaire, bauxite ferrugineuse, silice amorphe, stérile de flottation et serpentine (en proportion de 8,75 et 11,25 %).

Les caractéristiques technologiques (densité, densité apparente, capacité d'absorption, porosité apparente et totale, tendance à l'hydratation et réfractairité) et 3 analyses dilatométriques ont permis de constater que la magnésie marine est bien frittée par une cuisson de 12 heures à la température de 1700°C.

Les auteurs ont prouvé, au moyen des rayons X (méthode Debye-Scherrer), que, du point de vue structural, l'hydroxyde de magnésium marin est identique à la magnésie fournie par la giobertite calcinée et hydratée, et que la magnésie marine est identique à la magnésie obtenue de la giobertite.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme de l'analyse thermique différentielle de l'hydroxyde de magnésium marin.

Fig. 2. — Courbes de déshydratation de l'hydroxyde de magnésium marin calciné en creuset de platine.

Fig. 3. — Courbes de déshydratation de l'hydroxyde de magnésium marin calciné en creuset de chamotte réfractaire.

Fig. 4. — Debyegramme de l'hydroxyde de magnésium marin.

Fig. 5. — Debyegramme de l'hydroxyde de magnésium obtenu de la giobertite.

Fig. 6. — Debyegramme de la magnésie obtenue de la giobertite.

Fig. 7. — Debyegramme de la magnésie marine calcinée à 1000°C.

Fig. 8. — Debyegramme de la magnésie marine avec 7,5 % de stérile de flottation comme ajout, frittée à 1700°C.

Fig. 9. — Diagramme dilatométrique de la magnésie marine avec 8,75 % de serpentine comme ajout, frittée à 1700°C.

Fig. 10. — Diagramme dilatométrique de la magnésie marine avec 7,5 % de minerai de fer, comme ajout, frittée à 1700°C.

Fig. 11. — Diagramme dilatométrique de la magnésie marine, avec 7,5 % de stérile de flottation (déchet siliceux), frittée à 1700°C.

BIBLIOGRAFIE

1. J. H. CHESTERS, Steelplant Refractories, Sheffield, The United Steel Companies, Ltd. 1957, 138—139.
2. F. KOGL, Silikat Technik, *3*, 311—312 (1952); Journal of the American Ceramic Society, *3* (1953).
3. L. M. ATLAS, Journal of the American Ceramic Society, *6*, 196—199 (1957).
4. И. С. КАЙНАРСКИЙ, Н. Д. НАЗАРЕНКО, Огнеупоры, *2*, 66 — 73 (1956).
5. Н. И. ВОРОНИН, Огнеупоры, *11*, 37—42 (1946).
6. В. В. ГОНЧАРОВ, Огнеупоры, *11*, 27—31 (1946).
7. O. BOLGIU, A. DUMITRESCU, Studii şi cercetări de metalurgie, *4*, 527—530 (1957), Revue de Métallurgie, *1*, 126—128 (1958).
8. H. E. SWANSON, E. TATGE, National Bureau of Standards, Washington, U.S.A. Circular 539, 1.
9. P. LEBEAU, *Les hautes températures et leurs utilisations en Chimie*. II. Masson Cie Editeurs Paris, 1950, 1204.
10. F. H. NORTON, *Refractories*. Mc. Graw-Hill Book Company U.S.A., 1949, 486.
11. K. KONOPICKY, *Feuerfeste Baustoffe*. Verlag Stahleisen, MBH, Düsseldorf, 1957, 46.

MATERIALE METALOCERAMICE REZISTENTE LA CALD DIN SISTEMUL Al — Al_2O_3

DE

IULIAN OPRESCU și AURELIA PROTOPOPESCU

1. CONSIDERAȚII GENERALE

Dintre produsele metalurgiei pulberilor, este studiată cu deosebit interes în ultimii ani o gamă de materiale ușoare, rezistente la cald, din pulbere de aluminiu oxidată sau în amestec cu alumină, cunoscute sub numele de SAP (specennîi aluminievîi poroșok, Sintern Aluminium Powder) în Europa, APMP (Aluminium Powder Metallurgy Products) în SUA, Hiduminium 100 în Anglia etc.

Apariția primelor materiale Al—Al_2O_3 are la bază încercarea de sinterizare a pulberii lamelare fine de aluminiu, în cu totul alte scopuri, în Elveția [1], [2], prin care s-au obținut produse cu proprietăți surprinzătoare, mult superioare aluminiului turnat, datorite prezenței fazei fin dispersate de oxid. Dată fiind importanța deosebită a acestor materiale pentru tehnica modernă, cercetările ulterioare, efectuate în diferite țări, s-au extins asupra materialelor din sistemul Al — Al_2O_3 cu pînă la 20% alumină, folosindu-se pulberi de aluminiu lamelare sau granulare, oxidate natural și artificial sau în amestec mecanic cu alumina și de asemenea s-au făcut încercări de obținere a diferite materiale de același tip, cu bază metalică aliată.

În general, literatura clasifică materialele mixte metal-ceramică cu conținut redus de fază refractară (cum sînt materialele Al — Al_2O_3) la limita inferioară a domeniului cermeturilor, ca metale (aliaje metalice) cu material ceramic intergranular, al cărui efect principal este mărirea prin dispersie a rezistenței bazei metalice (strengthening dispersion) [3] [4] fenomen care conferă materialului, ca urmare a împiedicării recristalizării, caracteristici mecanice la cald și în special o rezistență la fluaj superioare metalelor (aliajelor) turnate, pînă la temperaturi apropiate de punctul de topire al bazei metalice.

Pe de altă parte, noțiunea de cermet, care definea inițial clasa nou apărută de materiale ceramometalice, cu bază ceramică și component metalic în general refractar, avînd o remarcabilă comportare la cald, la temperaturi peste 1000°C, s-a extins ulterior, cel puțin în unele lucrări, asupra tuturor materialelor mixte metal sau aliaj metalic (ușor fuzibil sau refractar) + material ceramic, cu bază metalică (metaloceramice) sau cu bază ceramică (ceramometalice) [5], [6].

În accepția acestei generalizări, putem considera sistemul Al — Al_2O_3 ca un sistem de cermeturi, în care componentul metalic este un metal ușor fuzibil (Al), iar componentul ceramic este oxidul refractar Al_2O_3. Materialele din acest sistem au o structură bifazică metal-material ceramic și posedă un ansamblu de proprietăți rezultate din proprietățile componenților, dintre care unele superioare acestora, care se mențin la cald pînă aproape de temperatura de topire a componentului cel mai ușor fuzibil (metalul). În comparație cu celelalte sisteme metal-material ceramic, sistemul Al—Al_2O_3 prezintă două particularități și anume :

1 — Este o combinație metal + propriul său oxid, ceea ce constituie o asociere deosebit de importantă pentru obținerea de materiale ușoare (a căror greutate specifică maximă admisibilă în construcțiile aeriene este de 3 g/cm^3), deoarece dintre fazele refractare folosite în general în cermeturi alumina are raportul dintre modulul de elasticitate (kg/mm^2) și greutatea specifică (g/cm^3) cel mai mare $\left(\frac{E}{\gamma} \simeq 12\right)$.

2 — Deoarece aluminiul este un metal care se oxidează ușor, formînd un oxid refractar, există posibilitatea obținerii fazei ceramice, la conținuturi reduse, direct prin oxidarea pulberii metalice ; acest fapt este de asemenea deosebit de important, deoarece reprezintă un mijloc pentru realizarea unei dispersii fine și uniforme a fazei ceramice și a unei legături strînse între fazele în prezență, fenomene care, conform teoriilor moderne asupra materialelor mixte metal-ceramică, condiționează obținerea proprietăților optime. Din acest punct de vedere, pe drept cuvînt sistemul Al — Al_2O_3 este considerat ca ideal [7].

Din considerentele expuse mai sus, din sistemul Al — Al_2O_3 s-au studiat pînă în prezent în special materialele cu bază metalică, în care conținutul de oxid este realizat prin oxidarea naturală a pulberii de aluminiu lamelară fină ($\leqslant 17\%$ Al_2O_3) sau granulară, obținută prin atomizare ($\leqslant 60$ μ, $\leqslant 3-4\%$ Al_2O_3).

Studierea în continuare a întregului domeniu Al — Al_2O_3, în diferite condiții de realizare a amestecurilor intime între faze, prezintă un deosebit interes teoretic și practic, putînd conduce la obținerea de materiale ușoare cu proprietăți variate, utilizabile în diferite domenii ale tehnicii moderne (de exemplu, prin mărirea conținutului de oxid crește modulul de elasticitate al materialului, apropiindu-se treptat de cel al oțelului [8], etc.).

2. PRODUSE Al – Al_2O_3 DIN PULBERI OXIDATE. OBȚINEREA ȘI PRINCIPALELE LOR PROPRIETĂȚI

Pentru obținerea acestor materiale se folosesc pulberi de aluminiu comercial (99,3—99,6%), lamelare sau granulare. Pulberile lamelare se obțin prin măcinarea umedă sau uscată a pulberilor atomizate de diferite finețe, iar pulberile granulare prin atomizare. Conținutul de oxid al pulberilor oxidate natural depinde de finețea particulelor, ajungînd pînă la 14—17% la pulberile lamelare foarte fine și 3—4% la pulberile granulare fine.

Oxidarea naturală a pulberilor limitează mărirea conținutului de oxid prin necesitatea finețiі avansate, deși s-au pus la punct procedee de oxidare naturală avansată a pulberilor, în însăși procesul de obținere a lor (obținerea pulberilor lamelare grele de mare finețe, cu pînă la 15% Al_2O_3 [9] și a pulberilor atomizate cu 6—12% Al_2O_3 [10]). De aceea, în scopul măririi conținutului de oxid s-au încercat metode de oxidare artificială, prin încălzire la 350—450°C în curent de aer, oxigen sau abur [11], [12] sau prin depunere pe particulele de pulbere de aluminiu a unei pelicule de $Al(OH)_3$, care prin încălzire se transformă în Al_2O_3 [13] etc.; s-au obținut astfel conținuturi mărite de oxid la pulberi de diferite finețі (de exemplu, 15% oxid pentru pulberi lamelare cu grosimea lamelelor de 0,17 μ, în timp ce același conținut se obține prin oxidare naturală la o grosime a lamelelor de aproximativ 0,01 μ). Este evident că oxidarea artificială avansată a pulberilor prezintă deosebit interes pentru realizarea conținuturilor mari de oxid (peste 20—30%), care se obțin în prezent numai prin amestecarea mecanică intimă pe diferite căi a pulberii de aluminiu cu alumină cît mai fină ($\leqslant 1\ \mu$).

Produsele comerciale realizate în unele țări, folosite încă pe scară restrînsă (tabela 1) [14], [15], [16], au la bază exclusiv pulberi fine oxidate natural, în special lamelare și mai puțin atomizate. Astfel, SAP-urile sînt produse din pulberi lamelare foarte fine, alcătuite din lamele cu grosimea $\geqslant 0{,}01\mu$, aglomerate în procesul de măcinare, ceea ce conferă pulberii o greutate volumetrică mărită de 0,7—0,8 g/cm³, favorabilă pentru presare. Produsele lamelare Alcoa folosesc pulberi asemănătoare.

Procedeele de obținere a produselor Al — Al_2O_3 cu bază metalică sînt puțin studiate în literatură [17], [18] sub raportul influenței parametrilor procesului de elaborare asupra proprietăților produselor obținute; în majoritatea cercetărilor se folosește tehnica de obținere a SAP-urilor, în unele cazuri cu mici modificări: presare la rece (20—50 kg/mm²), urmată de presare la cald (500—600° C, 50 kg/mm²), sinterizare (500—600°C) și presare la cald (500—600°C, 50 kg/mm²) sau sinterizare sub presiune (500—600°C, 50 kg/mm², 15 min) [14], [16], [19], [20], [21], [22]. Există și încercări de sinterizare obișnuită a pulberilor de aluminiu cu conținut redus de oxid (600°C, 30 min), după presare la rece (50—80 kg/mm²) [18], [23]. Produsele compacte sînt apoi filate la presă (50 — 100 kg/mm², 500 — 600°C, reduceri 16 — 20 : 1) sau matrițate (50 — 100 kg/mm²,

500—600°C) și eventual laminate (350—500°C, cu reduceri de 10—20% la o trecere) [14], [16], [19], [20], [21], [22].

Tabela 1

Produse comerciale Al—Al_2O_3

Nr.	Sursa producătoare	Denumirea	Natura pulberii	Conținutul de Al_2O_3% (greut.)
1	AIAG (Aluminium Industrie Aktien-Gesellschaft)	SAP—1	lamelară, fină	10,9
2		SAP—2	,, ,,	9,0
3		SAP—3	,, ,,	13,9
4		SAP—4	,, ,,	14,0
5	Alcoa (Aluminium	M255	atomizată, grosolană	0,5—1
6	Company of America)	M257	lamelară, fină	6—8
7		M276	lamelară, fină	15—17
8		M293	atomizată, fină	1—3
9	Anglia	Hiduminium 100	lamelară, fină	9—11

Presarea la rece are rolul de a crea un compact de pulbere ușor manevrabil cu greutatea volumetrică de aproximativ 2 g/cm^3, reducînd în același timp înălțimea matriței de presare la cald.

Este evident că presarea la cald este cea mai potrivită operație pentru obținerea acestor produse. Datorită dimensiunilor foarte mici ale particulelor de pulbere, conținutului de oxid și greutății volumetrice mici, pulberile se sinterizează greu; pe de altă parte, datorită plasticității aluminiului, pulberile au o bună capacitate de presare, în procesul de presare producîndu-se sfărîmarea peliculelor de oxizi și stabilirea de contacte, cel puțin prin puncte, între particulele de aluminiu, permițînd difuziunea. Rezultă deci că sinterizarea este favorizată prin aplicarea simultană a temperaturii și presiunii.

Parametrii principali ai operației de presare la cald sînt [17]: *temperatura*: prin folosirea unei temperaturi prea joase se obține o compactizare insuficientă a produsului, defect care se manifestă prin ruperi premature la cald și la rece; *presiunea*: este evident în strînsă corelație cu temperatura, ambele acționînd în același sens; *durata presării la cald*: se pare că nu are o influență primordială, neputîndu-se compensa valorile prea mici ale temperaturii și presiunii prin mărirea timpului de presare; *caracteristicile pulberii*: cu cît pulberea este mai fină și conținutul de oxid mai mare, este necesară o temperatură mai ridicată de presare la cald.

Aprecierea rezultatelor operației de presare la cald sau de presare și sinterizare se poate face în bune condiții prin compactitatea produselor,

determinată prin măsurarea greutății lor volumetrice. În condiții optime ale proceselor, produsele ating compactitatea maximă (greutatea volumetrică devine egală cu cea specifică a aluminiului, 2,7 g/cm³). Filarea ulterioară, ca rezultat al deformării adiționale, ridică valoarea greutății volumetrice la 2,8 g/cm³, conferind materialului structura finală.

Un procedeu mai puțin cunoscut de obținere a materialelor Al — — Al_2O_3 cu pînă la 30% oxid, din pulbere lamelară sau atomizată ($\leqslant 60\ \mu$) oxidată natural sau în amestec cu alumină, prevede presarea la cald direct a pulberii, la presiuni mici (cîteva kg/mm²) și temperaturi optime de peste 540°C, obținîndu-se compacte cu densitatea de cel puțin 30% din cea a produsului final, care apoi sînt prelucrate la densitatea finală prin filare sau forjare [25], [26].

Trăsătura caracteristică a materialelor Al — A_2O_3 din pulbere oxidată este faptul că ele au la temperatura ambiantă proprietăți mecanice superioare aluminiului turnat sau forjat și apropiate de cele ale aliajelor de aluminiu uzuale tratate termic, iar la cald (200—500°C) sînt

Tabela 2

Caracteristicile mecanice la temperatura ambiantă ale unor produse Al—Al_2O_3 în comparație cu cele ale unor aliaje de aluminiu

Nr.	Denumirea	Compoziția chimică %							σ_r, kg/mm²	$\sigma_{0,2}$, kg/mm²	δ %	H_B kg/mm²
		Mg	Cu	Mn	Zn	Ni	Si	Al				
1	Al pur dur	99,5% Al							15—23	14—20	2—8	25—40
2	Al pur recopt	99,5% Al							7—11	2,5—3,5	30—45	15—25
3	Anticorodal călit și revenit	0,6	—	0,6	—	—	1,0	rest	32—42	27—38	10—14	90—120
4	Avional călit	0,6	4,0	0,6	—	—	—	rest	40—48	26—36	12—20	100—125
5	Aliaj Y turnat	1,2—1,7	3,5—4,5	—		1,8—2,3	<0,6	rest	22	20	1,9	90
6	Aliaj Y călit	1,2—1,7	3,5—4,5	—		1,8—2,3	<0,6	rest	30	—	0,25	154
7	M 255	0,5—1% Al_2O_3							15,8	12,3	22	—
8	M 257	6,0—8,0% Al_2O_3							25,0	17,2	16	—
9	M 276	15,0—17,0% Al_2O_3							37,3	25,0	4	85—110
10	M 293	1,0—3,0% Al_2O_3							19,0	12,3	25	—
11	SAP	10,0—14,0% Al_2O_3							32—36	23—27	6—8	85—110

mult superioare acestora din punct de vedere al caracteristicilor mecanice statice, rezistenței la fluaj și la oboseală.

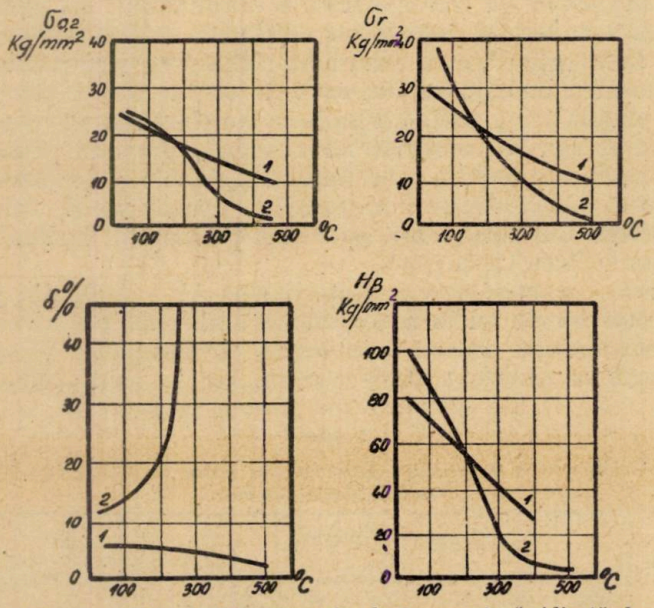


Fig. 1. — Proprietățile mecanice la temperatură ridicată ale SAP-ului cu 10—13 % oxid (*1*) și avionalului călit (*2*). Încălzire de 30 de zile la temperatura de încercare.

Caracteristicile mecanice statice la temperatura ambiantă ale unor produse Al — Al_2O_3 sînt indicate sintetic și comparativ cu aluminiul și aliajele sale în tabela 2 [2], [15], [19], [20], [27], [28], [29]. Din această tabelă rezultă că toate produsele Al—Al_2O_3 din pulberi lamelare oxidate au la temperatura ambiantă caracteristici mecanice superioare aluminiului și de același ordin de mărime cu cele ale aliajelor uzuale de aluminiu, iar produsele din pulberi atomizate oxidate natural se plasează între aluminiul turnat și aliajele sale.

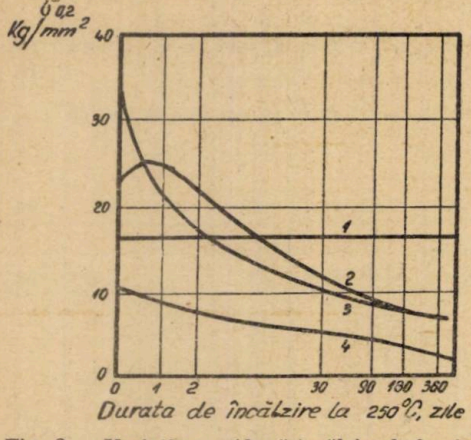


Fig. 2. — Variația $\sigma_{0,2}$ (după încălzire de foarte lungă durată) funcție de timpul de încălzire la 250°C pentru SAP cu 10—13 % oxid (*1*), aliaj Y călit (*2*), avional călit (*3*) și aluminiu pur semidur (*4*).

Evoluția la cald a caracteristicilor mecanice statice pune în evidență superioritatea produselor Al—Al_2O_3 față de aliajele uzuale de aluminiu la temperaturi peste 200°C și la încălziri de lungă durată. Acest

fapt este evidențiat de diagramele din figurile 1 și 2 pentru SAP, produsele Alcoa din pulberi lamelare fine avînd o comportare analogă [21], [30], [31]. O particularitate a produselor Al — Al_2O_3 este scăderea plasticității cu temperatura (fig. 1), fenomen încă neexplicat suficient pînă în prezent, presupunîndu-se numai că ar avea la bază efectul de blocare a grăunților, datorit particulelor de Al_2O_3 [4].

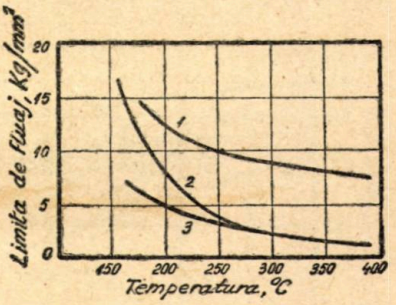


Fig. 3. — Variația rezistenței limită la fluaj funcție de temperatură pentru SAP cu 10—13% oxid (*1*), avional și aliaj Y călite (*2*) și avional moale (*3*) supuse la încălzire de 2000 ore.

Comportarea la fluaj, caracteristică deosebit de importantă pentru aliajele folosite la temperaturi ridicate, pune în evidență aceeași superioritate. Astfel, *rezistența limită la fluaj* (considerată ca sarcina care produce o alungire permanentă maximă de 0,2%) a produselor Al — Al_2O_3 din pulberi lamelare fine este superioară aliajelor de aluminiu încă de la 150°C (fig. 3 [2] etc.); *viteza de fluaj la sarcină constantă* (fig. 4) este incomparabil mai mică pentru aliajele de aluminiu, fiind la sarcina de 9 kg/mm² de $0{,}9.10^{-3}$ %/oră pentru primele și de 400.10^{-3} %/oră pentru avionalul călit [21].

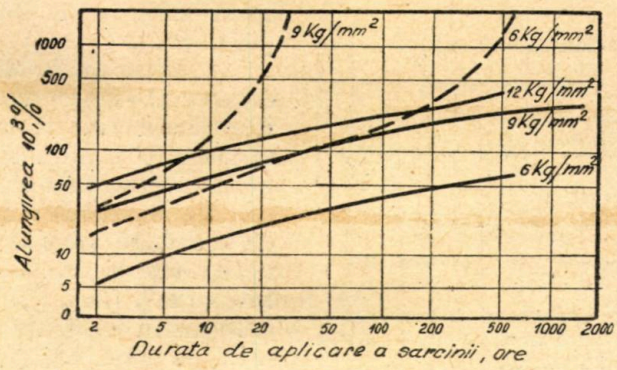


Fig. 4. — Alungirea SAP-ului (———) și avionalului (— — —) sub sarcini de 6,9 și 12 kg/mm² aplicate la 250°C, funcție de timp.

Compararea *duratei pînă la rupere sub sarcină* la diferite temperaturi a SAP-ului cu 10—14% Al_2O_3 cu M255 și cu cele mai bune aliaje de aluminiu turnate și forjate (fig. 5) indică superioritatea evidentă a SAP-ului față de celelalte produse și faptul că produsele Al — Al_2O_3

din pulberi atomizate, grosolane, oxidate natural au proprietăți slabe, datorită grăuntelui grosolan și conținutului redus de oxid. Frîngerea curbelor pentru M255 (punctele *A* și *B*, fig. 5) nu este încă explicată

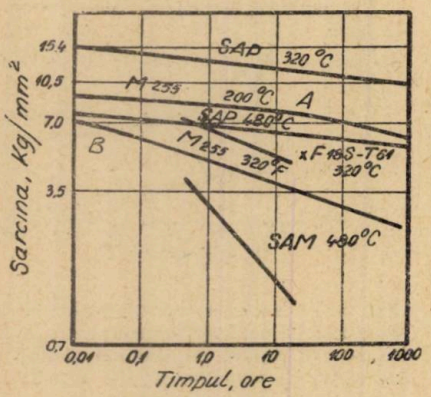


Fig. 5. — Compararea caracteristicilor de fluaj a două produse Al—Al_2O_3 cu aliajul forjat XF18S-T61 (Al-Cu—Mg) și aliajul turnat SAM (Special Aluminium Mischmetall).

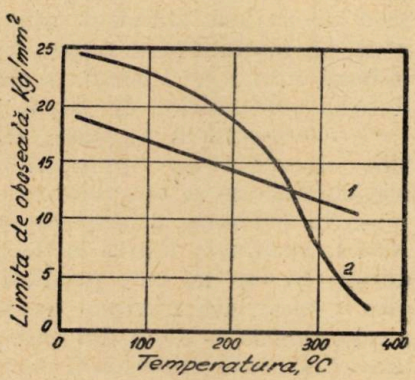


Fig. 6. — Limita de oboseală la solicitare de tracțiune repetată funcție de temperatură pentru SAP (*1*) și aliaj Y călit (*2*).

suficient, presupunîndu-se numai că ea indică pentru produsele filate din pulberi atomizate o instabilitate în modul de deformare, asemănătoare aliajelor de aluminiu uzuale [15], [27].

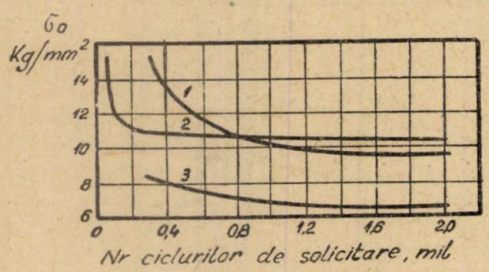


Fig. 7. — Rezistența la oboseală la 250°C pentru SAP (*2*), avional îmbătrînit (*1*) și avional stabilizat (*3*).

Rezistența la oboseală a produselor Al—Al_2O_3 din pulberi lamelare fine devine superioară tuturor aliajelor de aluminiu uzuale la temperaturi peste 200—300°C sau peste un anumit număr limită de cicluri de solicitare (atît la îndoiri alternate, cît și la tracțiune repetată) [21], [30], [31]. Acest lucru este pus în evidență pentru SAP-urile cu 10—14% Al_2O_3 de către diagramele din figurile 6 și 7.

Pe lîngă caracteristici de rezistență superioare aliajelor de aluminiu uzuale la temperaturi peste 200°C, produsele Al — Al_2O_3 au o serie de caracteristici fizice și chimice remarcabile, ca de exemplu greutate specifică mică, conductibilitate termică și electrică mari, coeficient de dilatare mic etc. Astfel, *greutatea specifică* a produselor Al — Al_2O_3 este de aproximativ 2,8 g/cm³, puțin superioară aluminiului pur datorită prezenței oxidului cu greutatea specifică de 4 g/cm³ ([2], [16], [20], [29] etc.); *temperatura de topire* este mai ridicată cu 100—150°C decît cea a alumi-

niului pur : la 660°C piesele își păstrează încă forma exterioară, deși au o consistență păstoasă, în acest moment materialul pierzîndu-și însă proprietățile [20]; *conductibilitatea electrică* scade cu conținutul de oxid, avînd valori cuprinse între 25,9 m/ohm. mm² și 18,1 m/ohm. mm² pentru conținuturi de oxid de 10—21%, aceste valori reprezentînd aproximativ 70% din conductibilitatea electrică a aluminiului pur, în timp ce aliajul Y are o conductibilitate electrică de numai 50% din cea a aluminiului pur; *conductibilitatea termică* este foarte bună (0,4—0,45 cal/cm² s°C), reprezentînd aproximativ 80% din cea a aluminiului pur (60% pentru aliajul Y) [16], [20], [21], [31]; *coeficientul de dilatare termică* este redus, reprezentînd aproximativ 80% din cel al aluminiului pur (93% pentru avional și 89% pentru aliajul Y) [26]. Valoarea lui este 20.10^{-6} cm/cm°C între 20 și 100°C și $22{,}5.10^{-6}$ cm/cm°C între 20—500°C [16], [29]. În opoziție cu aliajele de aluminiu, produsele Al — Al_2O_3 nu prezintă o alungire permanentă la încălzire, datorită transformărilor din rețeaua cristalină.

Rezistența la coroziune a acestor materiale față de toate mediile (atmosferă, apă la fierbere, acizi slabi etc.) este aceeași ca și pentru aluminiul pur; față de apa de mare produsele Al — Al_2O_3 se comportă ca și anticorodalul. Se pare că nu prezintă fenomenul de coroziune sub sarcină [16], [20]. De asemenea, materialele Al — Al_2O_3 au o bună rezistență la uzură și la șoc termic.

3. PRINCIPALII FACTORI CARE DETERMINĂ STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE MATERIALELOR Al — Al_2O_3

O teorie general valabilă asupra materialelor metalice cu fază ceramică intergranulară, care să permită dezvoltarea lor în sensul alegerii celor mai favorabile combinații și compoziții și al îmbunătățirii proprietăților materialelor existente, trebuie să fie axată pe studiul factorilor care determină structura intimă a acestor materiale și al relațiilor complexe care există între microstructură și proprietăți, deoarece acestea sînt consecința în primul rînd a structurii și în măsură mai redusă a concentrației.

Factorii structurali importanți, a căror corelație influențează nemijlocit proprietățile materialelor de acest tip, sînt următorii :

1 — *Mărimea grăuntelui masei metalice de bază* : are aceeași influență ca și la materialele metalice, proprietățile de rezistență crescînd, iar cele de plasticitate scăzînd o dată cu mărirea finețeî grăuntelui. Mărimea grăuntelui depinde direct de gradul de finețe al pulberilor folosite, obținîndu-se la produsele filate din pulberi lamelare foarte fine dimensiuni medii de grăunte de ordinul micronilor. Influența mărimii particulelor de pulbere este ilustrată în figurile 8 și 9 pentru pulberile lamelare cu același conținut de oxid [12], [17]. Pentru pulberile atomizate, fără îndoială că dependența proprietăților mecanice de mărimea particulelor

are aceeași alură. Rezultă necesitatea folosirii de pulberi cît mai fine pentru obținerea de proprietăți de rezistență optime.

2 — *Corelația cantitativă dintre componenții structurali* : este determinată de conținutul de fază refractară al materialului. Influența acestei corelații se manifestă diferit în două cazuri distincte pentru aceste materiale : la pulberile oxidate natural, conținutul de oxid crescînd cu finețea pulberii, valorile caracteristicilor de rezistență cresc o dată cu creșterea conținutului de oxid, iar plasticitatea scade (fig. 10), ca urmare în special a micșorării grăuntelui [21], [33], iar la pulberile de aceeași fineță, cu diferite grade de oxidare artificială, se constată o variație mult mai slabă a proprietăților mecanice cu conținutul de oxid (fig. 11) [12], [17]. În concluzie, faza de oxid acționează în special prin intermediul structurii asupra proprietăților, concentrația sa fiind un element secundar față de elemente structurale importante ca mărimea grăuntelui, finețea dispersiei, natura legăturii metal-oxid etc. De exemplu, materialele din pulberi atomizate grosolane cu conținut ridicat de oxid amestecat mecanic au aceleași proprietăți de rezistență ca și materialele din pulberi fine oxidate natural cu conținut mic de oxid, datorită nerealizării condițiilor structurale indicate mai sus.

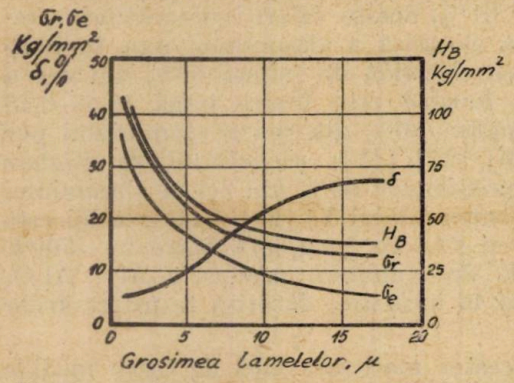


Fig. 8. — Variația proprietăților mecanice la temperatura ambiantă funcție de grosimea lamelor de pulbere. Produse filate și laminate.

3 — *Mărimea și forma particulelor fazei refractare* : la fel ca în cazul perlitelor lamelare și globulare, cu cît particulele (filmele) de oxid sînt mai mici (subțiri), cu atît caracteristicile de rezistență au valori mai mari, iar plasticitatea este mai redusă și invers; de asemenea, materialele cu particule sferoidizate de oxid sînt mai plastice decît cele cu particule alungite [14]; rezultă că în amestecurile mecanice trebuie să se folosească pulbere de oxid cît mai fină ($\leqslant 1\mu$), iar în procesul de presare la cald trebuie să se realizeze spargerea filmelor de oxid pentru a se obține o plasticitate mai mare a materialelor, în special la pulberile lamelare.

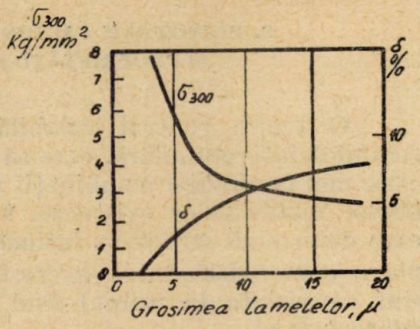


Fig. 9. — Variația sarcinii de rupere în 100 ore la 300°C și a alungirii la rupere funcție de grosimea lamelelor de pulbere. Produse filate și laminate.

4 — *Natura dispersiei particulelor de oxid* : particulele de oxid trebuie să fie dispersate în masa metalică de bază cît mai fin și uniform ; finețea dispersiei se realizează în general (atît la pulberile oxidate, cît

și la amestecurile mecanice), prin folosirea de pulberi cît mai fine. Variația sarcinei de rupere în 0,01 ore cu distanța dintre particulele de oxid în produsele Al — Al_2O_3 filate (determinată prin măsurare directă pe microfotografii electronice [15], [27]) pune în evidență încă o dată corespondența cu sistemele disperse (la care limita elastică variază direct proporțional cu inversul liberului parcurs mijlociu al masei de bază) sau cu structura perlitei (la care limita elastică variază invers proporțional cu logaritmul liberului parcurs al feritei). Considerînd sarcina de rupere în 0,01 ore ca o măsură grosolană a proprietăților plastice ale materialului, figurile 12 și 13 indică o corespondență satisfăcătoare cu sistemele disperse. Trebuie să remarcăm însă faptul că timpul de 0,01 ore nu este concludent, deoarece, după cum am văzut anterior, pentru unele produse (în special cele din pulberi atomizate) intervin schimbări în mecanismul de deformare după un anumit timp de menținere (fig. 5). Pentru obținerea de relații exacte trebuie să se folosească timpi de rupere reali, de ordinul a 100, 1000 și chiar 10000 de ore.

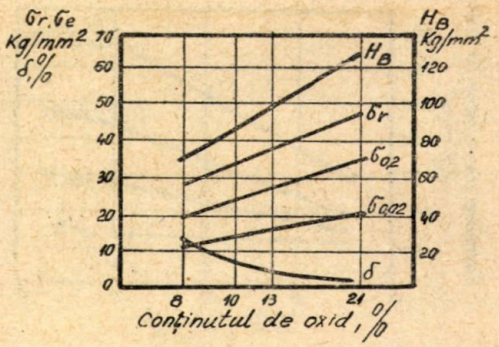


Fig. 10. — Influența conținutului de oxid al pulberilor lamelare oxidate natural asupra caracteristicilor mecanice la rece ale produselor filate.

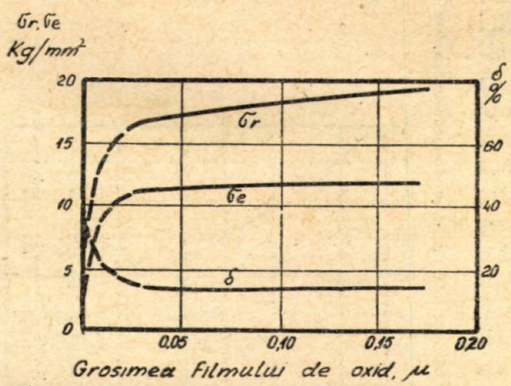


Fig. 11. — Influența grosimii filmului de oxid asupra caracteristicilor mecanice la rece ale produselor filate și laminate. Lamele cu grosimea de 8μ oxidate artificial.

Uniformitatea dispersiei fazei ceramice este o condiție de prim ordin pentru asigurarea unor valori ridicate ale proprietăților; distribuția eterogenă a oxidului și crearea de zone metalice întinse conduc la degradarea proprietăților și produc dificultăți în operația de filare a produselor. Realizarea dispersiei uniforme este o problemă tehnologică dificilă la obținerea amestecurilor mecanice de pulberi, în timp ce la pulberile oxidate ea se produce, în măsură mai mare sau mai mică, de la sine.

Finețea și uniformitatea dispersiei fazei ceramice sînt factorii structurali care afectează în primul rînd comportarea la fluaj a materialelor. Prin această prismă se explică diferența între rezistența la fluaj a produselor din pulberi oxidate și din amestecuri mecanice sau a produselor din pulberi lamelare fine și atomizate grosolane (fig. 5).

5 — *Natura legăturii dintre faza metalică și ceramică*: pentru toate materialele metal-ceramică este necesară realizarea unei legături cît mai efective, a unei aderențe strînse între fazele în prezență [5], [6], [34], care este condiționată de comportarea intimă reciprocă a fazelor la interfața de contact metal-ceramică. În cazul cel mai simplu, aderența între cele două faze se obține pe calea unei interacțiuni superficiale, care la acest tip de materiale se poate realiza prin crearea unui amestec intim de faze fin dispersate (de obicei prin precipitarea împreună a fazelor) cu mare energie superficială sau crearea unei treceri treptate de la rețeaua fazei metalice la cea a fazei ceramice pe o zonă de ordinul fracțiunilor de microni (întrepătrundere, armonizare a rețelelor). În ambele cazuri se obține o energie interfacială mică, care este echivalentă cu o legătură puternică între cele două faze în prezență. Trecerea gradată de la rețeaua metalică la cea ceramică se realizează la pulberile de aluminiu oxidate natural și articifial, care după cum am văzut, conferă produselor proprietăți superioare. Încercările de oxidare artificială înaintată prin încălzire sau formarea de pelicule pe particulele de pulbere au tocmai scopul creării, pe această cale, a aderenței între fazele în contact. Pe de altă parte, este de mare importanță realizarea amestecurilor mecanice fin dispersate, prin coprecipitarea fazelor sau omogeneizare înaintată pe cale mecanică.

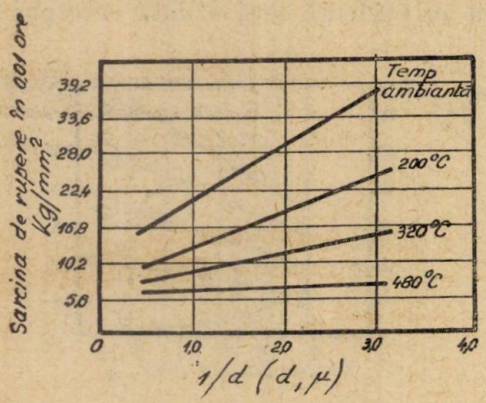


Fig. 12. — Sarcina de rupere în 0,01 ore a unor produse Al—Al_2O_3 funcție de inversul distanței medii dintre particulele de oxid (măsurată de la suprafață la suprafață).

În cazuri mai complexe, realizarea legăturii se poate face pe calea interacțiunii în volum a fazelor în prezență; formarea de soluții solide sau compuși chimici de trecere între faza metalică și cea ceramică duce la scăderea tensiunii interfaciale, favorizînd aderența strînsă între faze, fapt deosebit de important pentru sistemele cu metale refractare, care au mare tensiune superficială [6].

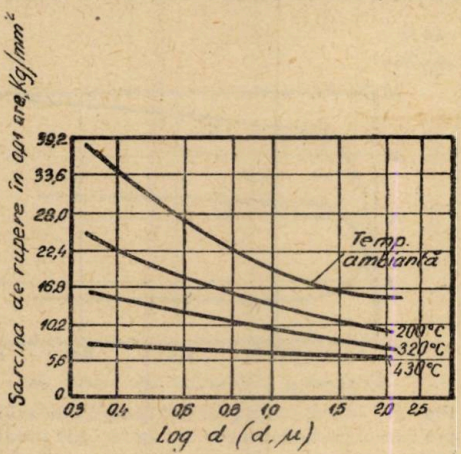


Fig. 13. — Sarcina de rupere în 0,01 ore a unor produse Al—Al_2O_3 funcție de logaritmul distanței medii dintre particulele de oxid (măsurată de la suprafață la suprafață).

6 — *Reacțiile posibile între faza metalică și cea ceramică*: condiționează în primul rînd natura legăturii dintre faze, permițînd armonizarea

celor două rețele prin difuziunea atomilor prin interfața metal-oxid sau formarea de faze noi (soluție solidă, compus chimic). În al doilea rînd, natura și amploarea acestor reacții la diferite temperaturi condiționează stabilitatea structurală a materialului la temperatura de utilizare, factor deosebit de important, care determină în ultimă instanță toate celelalte proprietăți. Stabilitatea structurală la cald a materialelor Al — Al_2O_3 este una din caracteristicile lor principale: în timp ce mecanismele uzuale de mărire a rezistenței (prin atomi dizolvați, prin realizarea ordinei apropiate, prin deformare și prin durificare prin dispersie) au aplicabilitate pînă la temperaturi de ordinul a 40—50% sau maximum 70% din temperatura absolută de topire a componentului metalic principal [32], [35], materialele Al — Al_2O_3 sînt utilizabile teoretic pînă la temperatura de topire a aluminiului, practic pînă aproape de 90% din valoarea în grade absolute a acesteia, datorită faptului că între constituenții structurali nu are loc nici o reacție pînă la temperatura de topire a aluminiului.

Pe lîngă acești factori importanți, legați direct de structura materialului, trebuie amintiți doi factori generali care condiționează structura și proprietățile materialelor metal-oxid.

În primul rînd, *proprietățile componenților* au o deosebită influență asupra tehnologiei de obținere a produselor, condiționează proprietățile ansamblului și realizarea factorilor structurali indicați mai sus și, deci, delimitează domeniul de utilizare a materialelor. Printre aceste proprietăți care trebuie luate în considerare la alegerea combinațiilor metal-oxid, cele mai importante sînt pentru metal: temperatura de topire și recristalizare, forma cristalografică, rezistența la coroziune și oxidare, proprietățile fizico-mecanice în ansamblu, capacitatea de măcinare și de prelucrare a pulberilor, etc. iar pentru oxid: temperatura de topire, forma cristalografică, proprietățile fizico-mecanice în ansamblu, natura și amploarea interacțiunii cu metalul la diferite temperaturi, capacitatea de măcinare etc. ([4] etc.).

În al doilea rînd, *parametrii diferitelor etape ale procesului de elaborare a produselor* trebuie astfel realizați încît să conducă la obținerea structurii și deci a proprietăților optime. O mare influență au în această direcție operațiile de amestecare a pulberilor, de presare la cald și de filare, care determină în primul rînd finețea și uniformitatea dispersiei fazei refractare și gradul de compactizare a materialului. Deformarea plastică a produselor Al — Al_2O_3 presate la cald sau sinterizate, prin filare sau laminare, studiată în cîteva cercetări ([11], [12], [17] etc.) are efecte considerabile asupra compactizării materialului și aranjamentului reciproc al fazelor, putînd ameliora sau înrăutăți dispersia fazei refractare. Din această cauză este necesară studierea mai detaliată a influenței, în primul rînd a parametrilor operației de filare, asupra structurii și proprietăților acestor materiale.

Rezultă, în concluzie la considerațiile expuse mai sus, că *structura optimă* a unui material de tip Al — Al_2O_3 este următoarea: masă metalică de bază, cu grăunte cît mai fin, în care sînt dispersate fin și uniform pe limitele grăunților particulele de fază refractară, între cele două faze existînd o aderență cît mai strînsă și nici-o reacție pînă la temperatura

de utilizare. Efectul prezenței fazei refractare este acela de *mărire a rezistenței prin dispersie*, al cărui mecanism probabil este următorul: rezistența mărită la temperatura ambiantă se datorește în special fineței grăuntelui masei metalice, precum și prezenței oxidului fin dispersat care contribuie la mărirea modulului de elasticitate al ansamblului și blochează limitele grăunților, opunîndu-se deformărilor plastice; rezistența mecanică mare la temperatură ridicată și comportarea bună la fluaj sînt datorite în special particulelor foarte stabile fin dispersate de oxid care, fiind plasate pe limitele grăunților, împiedică creșterea acestora și recristalizarea și de asemenea împiedică curgerea materialului. Discontinuitatea repartizării particulelor de oxid pe limitele grăunților asigură o plasticitate suficientă materialului, care depinde evident și de plasticitatea masei metalice de bază. Proprietățile fizice, ca de exemplu conductibilitatea electrică și termică depind în special de finețea grăunților și de numărul interfețelor metal-oxid, scăzînd cu finețea pulberii și mărirea conținutului de oxid [3], [4], [11], [14], [15], [20], [27], [36].

Judecînd prin această prismă se poate explica clar diferența de comportare între diferitele produse Al — Al_2O_3: produsele din pulberi lamelare fine oxidate natural îndeplinesc toate condițiile structurale enumerate mai sus, avînd cele mai bune proprietăți; produsele din pulberi atomizate oxidate natural au proprietăți inferioare datorită grăuntelui grosolan și cantității insuficiente de fază dispersă; în fine, produsele din amestecuri mecanice pe bază de pulberi atomizate nu îndeplinesc condiția aderenței între faze, iar celelalte condiții structurale sînt realizate pe o treaptă inferioară, deci ele nu pot atinge nivelul valorilor proprietăților SAP-urilor.

4. MATERIALE DE TIP Al — Al_2O_3 CU BAZĂ METALICĂ ALIATĂ

Încercările de aliere a bazei metalice a produselor Al — Al_2O_3 au ca scop fie mărirea modulului de elasticitate și a temperaturii de topire a acesteia, fie obținerea unei mase de bază de tipul aliajelor ușoare de aluminiu, care să poată fi tratată termic [21]. Alierea s-a făcut pornind de la amestecuri de pulberi (pe baza constatării că difuziunea este mult mai rapidă în aceste materiale decît în aluminiul pur [15], [20]), sau de la pulberea aliajului respectiv, obținîndu-se materiale Al — — Cu — Al_2O_3 (din 1—5% pulbere de Cu $\leqslant 40\ \mu$ și 1 — 15% Al_2O_3), Al — Cu_2Mg — Al_2O_3 și avional cu 10% alumină, provenit din pulbere de avional măcinat în moară Hametag [20].

Cercetările efectuate asupra aliajelor Al — Cu — Al_2O_3 tratate termic, comparativ cu produsele nealiate, arată că ele au proprietăți superioare la temperatura ambiantă datorită tratamentului termic, însă prin încălzire de scurtă durată la 400°C ameliorarea introdusă de acesta dispare complet. De asemenea, rezistența avionalului cu 10% Al_2O_3 este superioară celei a SAP-ului pînă la 200°C, pentru ca apoi să scadă sub valoarea rezistenței acestuia (fig. 14).

Din aceste încercări rezultă concluzia că rolul preponderent în menținerea rezistenței mecanice la cald îl joacă particulele de oxid, particulele de faze intermetalice precipitate în masa de bază ca urmare a tratamentului termic dizolvîndu-se la temperaturi peste 200°C [20]. Pe de altă parte, alierea cu elemente care, la conținuturi mici, dau soluție solidă cu aluminiul, realizează o mărire redusă a modulului de elasticitate [34]. Studierea în continuare a acestor materiale este totuși interesantă pentru obținerea de produse noi, în legătură cu unele proprietăți deosebite pe care le au materialele aliate (coeficient de dilatare foarte mic, rezistență remarcabilă la uzură etc.) [20].

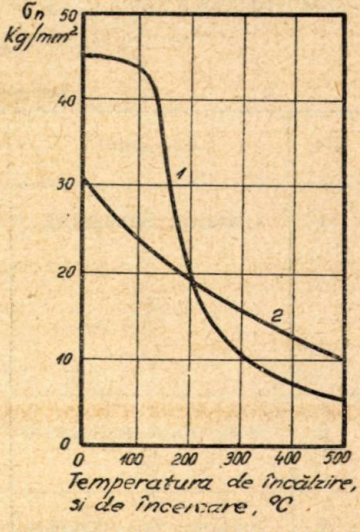


Fig. 14. — Rezistența la tracțiune a avionalului cu 10% Al_2O_3 (*1*) și SAP-ului (*2*) după încălzire de 6 luni la diferite temperaturi.

Trebuie menționate și încercările de obținere a produselor aliate filate durificate prin dispersie fără conținut de oxid, din pulberi aliate cu elemente de aliere cu temperatură de topire ridicată, care dau cu aluminiul faze disperse cu mică solubilitate în stare solidă în masa metalică de bază. S-au obținut astfel aliaje Al + 7,6% Fe (pulbere atomizată cu diametrul mediu 25 μ) [32], la care prin precipitarea fazei $FeAl_2$ fin dispersată în masa metalică de bază cu grăunte destul de fin, s-au realizat produse superioare față de aliajele de aluminiu uzuale, însă cu caracteristici de fluaj inferioare produselor Al — Al_2O_3, datorită stabilității termice inferioare a $FeAl_2$ față de Al_2O_3.

S-au obținut de asemenea materiale rezistente la uzură din pulbere de aluminiu lamelară sau granulară ($\leqslant 20\mu$) amestecată cu compuși intermetalici de aluminiu [37], precum și materiale rezistente la cald din pulbere de aluminiu în amestec cu TiC ca fază refractară $\left(\text{TiC are raportul } \frac{E}{\gamma} \text{ apropiat de cel al } Al_2O_3\right)$ [34].

În sfîrșit, tehnica de obținere a SAP-urilor se folosește și pentru obținerea de aliaje complexe de aluminiu din pulberi atomizate fără conținut de fază refractară, realizîndu-se materiale cu proprietăți superioare aliajelor turnate de aluminiu, datorită faptului că, la conținuturi bogate de elemente de aliere, se obțin viteze mari de difuziune și se evită segregarea chimică a acestora [38].

5. DOMENIILE DE UTILIZARE A PRODUSELOR Al — Al_2O_3

Datorită proprietăților lor remarcabile, materialele Al — Al_2O_3 de tip SAP au întrebuințări în cele mai variate domenii ale tehnicii moderne. Astfel, datorită rezistenței bune la fluaj, ele pot înlocui aliajele de aluminiu uzuale în toate întrebuințările lor la temperaturi peste 200°C

în special în domeniul atît de important al construcțiilor aeriene; proprietățile fizice ca dilatarea redusă, conductibilitatea termică ridicată și punctul de topire cu peste 150°C mai înalt decît cel al aluminiului fac aceste materiale ideale pentru pistoane; avînd o bună rezistență la coroziune și permeabilitate la neutroni, produsele Al — Al_2O_3 se folosesc în reactorii atomici pentru îmbrăcarea barelor de uraniu etc.

În tabela 3 sînt prezentate domeniile generale de utilizare a acestor materiale [2], [20], [31], [39].

Tabela 3

Domeniile de utilizare a produselor Al—Al_2O_3

Nr.	Domeniul	Denumirea piesei	Semifabricate
1	Industria aeronautică	— pistoane pentru motoare de avioane	matrițate
		— unele piese ale motoarelor turbopropulsoare și turboreactoare	matrițate
		— învelișuri pentru avioane supersonice, rachete etc.	table
		— piese mobile	matrițate
2	Industria de automobile	— pistoane sau piese pentru pistoanele motoarelor Diesel	matrițate
		— segmenți	
3	Industria constructoare de mașini	— piese rezistente la uzură	matrițate
		— piese mobile	matrițate
		— palete și discuri de compresoare	matrițate
		— elemente de construcție metalică a aparatelor solicitate la cald	profile filate
		— schimbătoare de căldură	tuburi filate
		— supape pentru aer cald	matrițate
		— cilindri pneumatici	matrițate
		— carcase	tablă
		— piese de etanșare pentru turbine cu gaz	matrițate
4	Industria atomică	— cilindri pentru îmbrăcarea barelor de uraniu	tuburi

Produsele Al — Al_2O_3 se pot obține prin filare sau matrițare sub formă de piese foarte variate (profile, tuburi, bare, table, piese de diferite forme etc.) și prezintă avantajul unei prelucrări comode și al asamblării ușoare prin sudare sub presiune sau cu nituri și șuruburi din același material [31]. În unele cazuri, cînd este vorba de piese mari sau cu profil complicat (în special pistoane), este rațională înserarea în zonele puternic solicitate termic ale pieselor din aliaje uzuale de aluminiu ale unor semifabricate de formă simplă din materiale Al—Al_2O_3 [40].

Deși prezintă aceste avantaje evidente, produsele de tip SAP se folosesc încă pe scară restrînsă, în special datorită costului lor ridicat, legat mai ales de procedeele complexe de obținere a pulberii lamelare foarte fine.

6. CONCLUZII

Din analiza succintă efectuată asupra stadiului actual de dezvoltare a teoriei și tehnicii produselor Al — Al_2O_3 rezultă următoarele concluzii generale:

1. Din sistemul Al — Al_2O_3 sînt studiate în special materialele cu pînă la 20% Al_2O_3; dintre acestea, produsele de tip SAP, datorită îndeplinirii tuturor condițiilor structurale, posedă cele mai bune proprietăți de rezistență la rece și la cald (500—550°C).

2. Abordarea creatoare a problemei îmbunătățirii proprietăților acestor materiale trebuie să aibe la bază luarea în considerare a influenței hotărîtoare a corelației tuturor factorilor structurali asupra proprietăților; acest fapt condiționează necesitatea găsirii celor mai adecvate tehnici pentru obținerea de pulberi cît mai fine, de oxidare artificială a pulberilor, de realizare a amestecurilor mecanice intime metal-fază ceramică și de obținere a produselor (în primul rînd filarea).

3. Studierea materialelor de tip Al — Al_2O_3 din pulberi atomizate fine oxidate artificial sau în amestec mecanic cu alumina, a materialelor ceramometalice din sistemul Al — Al_2O_3 și a produselor cu bază metalică aliată poate duce la obținerea de materiale cu proprietăți deosebit de interesante pentru piesele de mașini moderne.

4. Factorul economic, fiind principalul element care frînează răspîndirea pe scară largă a acestor materiale, trebuie luat în primul rînd în considerare în cercetările experimentale, prin simplificarea tehnicii de obținere a pulberilor celor mai potrivite, a tehnicii de producere a materialelor și pieselor etc.

Studierea în continuare a sistemului Al — Al_2O_3 este deosebit de actuală în special în legătură cu posibilitatea înlocuirii aliajelor uzuale de titan, deoarece aceste materiale concurează aliajele comerciale de titan la temperaturi înalte și durate mari de încărcare, prezentînd în plus avantajul unei greutăți specifice mici [20].

Primită la redacție la data de 3 septembrie 1960.

BIBLIOGRAFIE

1. R. IRMANN, *Congrès de matériaux résistant à-chaud*. Paris, 1951.
2. — Metallurgia italiana, *8*, 605—611 (1957).
3. R. KIEFFER, R. MEYER, Chimie et Industrie, *4*, 414—431 (1958).
4. N. J. GRANT, O. PRESTON, Journal of Metals, *3*, 349—357 (1957).
5. G. ECONOMOS, W. D. KINGERY, Journal of the American Ceramic Society, *10*, 362—365 (1953).

6. L. S. WILLIAMS, B. ENG, D. PHILL, P. MURRAY, Metallurgia, *295*, 210—217 (1954).
7. K. M. ZWILSKI, N. J. GRANT, Journal of Metals, *10*, 1197—1201 (1957).
8. R. De FLEURY, Revue de l'aluminium, *188*, 183—185 (1952).
9. * * * Brevet francez, 1.062.545 (1954).
10. * * * Brevet german, 803.908 (1956).
11. F. V. LENEL, A. B. BACKENSTO, M. V. ROSE, Journal of Metals, *1*, 124—130 (1957).
12. J. HERENGUEL, J. J. BOGHEN, Revue de Métallurgie, *4*, 265—277 (1954).
13. * * * Brevet U.R.S.S., 117.094 (1957).
14. F. V. LENEL, G. S. ANSELL, E. C. NELSON, Journal of Metals, *1*, 117—124 (1957).
15. E. GREGORY, N. J. GRANT, Transactions AIME, 200, 247—252 (1954).
16. W. M. DOYLE, Sheet Metal Industries, *344*, 889—890 (1955).
17. J. HERENGUEL, J. BOGHEN, *Congrès international de l'aluminium*. Paris, 1954, p. 341—346.
18. Г. К. ЛЬВОВ, *Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов*, вып. III, изд. АН УССР, Киев, 1956, 97—107.
19. Ф. АЙСЕНКОЛБ, *Порошковая металлургия*, Металлургиздат, Москва, 1959.
20. R. IRMANN, *Congrès international de l'aluminium*. Paris, 1954, 347—358.
21. A. ZEERLEDER, Métaux Corrosion Industries, *322*, 265—277 (1954).
22. J. HARWOOD, Metallurgia, *279*, 43—44 (1953).
23. ITO GORO, Sawayanagi Funio, Repts. Scient. Res. Inst., *4*, 266—275 (1958).
24. R. IRMANN, Metallurgia, *275*, 125—133 (1952).
25. * * * Brevet elvețian, 341.997 (1955).
26. * * * Brevet englez, 782.722 (1955).
27. E. GREGORY, N. J. GRANT, Iron Age, *26*, 69—73 (1952).
28. R. IRMANN, Symposium on powder metallurgy, London, 1954, 236—241
29. * * * V. D. I. Zeitschrift, *30*, 1062 (1955).
30. J. P. LYLE, Metal Progress, *12*, 109—112 (1952).
31. — Materials and Methods, *4*, 106—111 (1956).
32. R. J. TOWNER, Metal Progress, *5*, 70—76 (1958).
33. R. IRMANN, Revue de l'aluminium, *179*, 269—275 (1951).
34. N. F. MACDONALD, C. E. RANSLEY, Symposium on powder metallurgy, London, 1954, 242 — 248.
35. L. P. JAHNKE, R. FRANK, Metal Progress, *11*, 77—82 (1958).
36. * * * Metal Industry, *19*, 396—399 (1957).
37. * * * Brevet german, 799.973 (1956).
38. * * * Brevet S.U.A., 1.195.247 (1959).
39. * * * Rassegna Tehn. ANIAI, *8*, 19—25 (1958).
40. H. KESSLER, Metal Industry, *16*, 321—324 (1960).

INSTALAȚIE PENTRU DETERMINAREA TENSIUNII SUPERFICIALE A METALELOR ȘI ALIAJELOR LICHIDE

DE

L. SOFRONI, A. MOROIANU și C. COSNEANU

Tensiunea superficială reprezintă una din caracteristicile principale ale metalelor și aliajelor în stare lichidă. Ea influențează în mare măsură asupra cineticii cristalizării și, deci, a structurii aliajelor după solidificare, asupra procesului de umplere a formelor cu aliaje, asupra gradului de puritate a lingourilor și pieselor turnate, asupra cineticii reacțiilor fizico-chimice, care au loc la limita de despărțire a fazelor etc.

În cadrul cercetărilor noastre privind condițiile optime de modificare a fontelor, tensiunea superficială caracterizează cel mai bine efectul modificatorilor și dă posibilitate să se determine cu destulă precizie structura masei metalice de bază, și în special, forma și repartizarea grafitului.

Determinarea tensiunii superficiale constituie astfel o metodă indispensabilă de cercetare a procesului de modificare.

În ultima vreme, dezvoltarea fizicii și chimiei metalelor și aliajelor a condus la necesitatea studierii mai sistematice a tensiunii superficiale a materialelor metalice [1], [2].

În lucrarea de față se prezintă o instalație electrică pentru determinarea tensiunii superficiale, folosind metoda presiunii maxime în bulele de gaz, suflat printr-un tub capilar în fonta lichidă.

Se știe că această metodă este cea mai indicată pentru determinarea tensiunii superficiale a aliajelor la temperaturi ridicate [2].

Instalația electrică este construită după datele din literatură [3], și asigură determinarea precisă a razei bulei corespunzătoare presiunii maxime, ceea ce reprezintă un avantaj mare față de acele instalații care folosesc manometre cu lichid.

Instalația se compune dintr-un traductor capacitiv diferențial, care are rolul de a traduce în variații de mărimi electrice (variația capacității), variațiile de tensiune superficială.

Traductorul diferențial reprezentat în figura 1, este compus din doi condensatori plani formați din membranele (*3*) și discurile (*4*), bine fixate prin șuruburi micrometrice, care se montează pe izolatoarele din pertinax (*7*), cu ajutorul contrapiulițelor (*5*) și (*6*).

Membranele (*3*) sînt confecționate din foițe de alamă cu grosimea de 0,05 mm și strînse foarte puternic cu șaibele (*2*) față de capul (*1*). În capul (*1*) sînt prevăzute două orificii foarte fine prin care impulsurile de presiune se transmit membranelor (*3*).

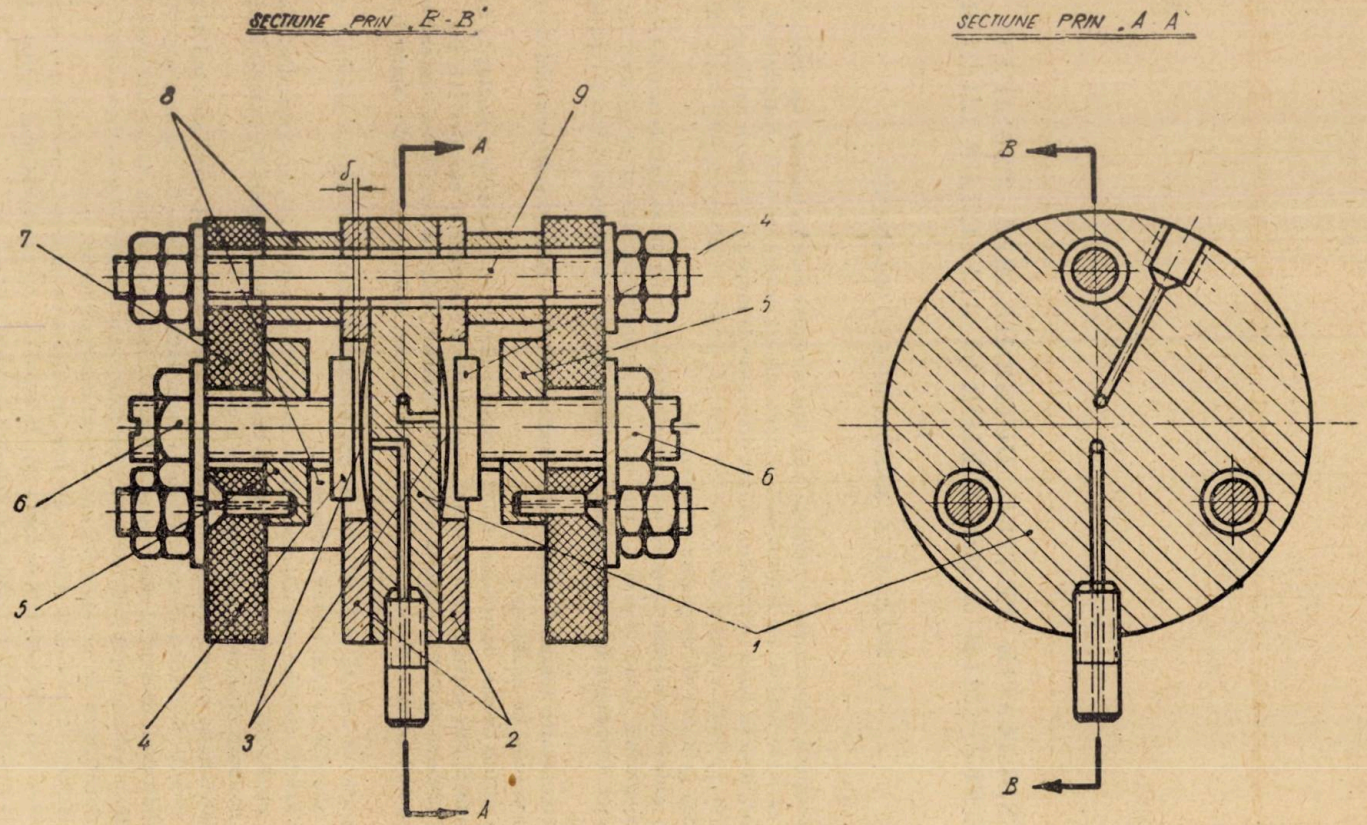


Fig. 1. — Traductorul capacitiv diferențial.

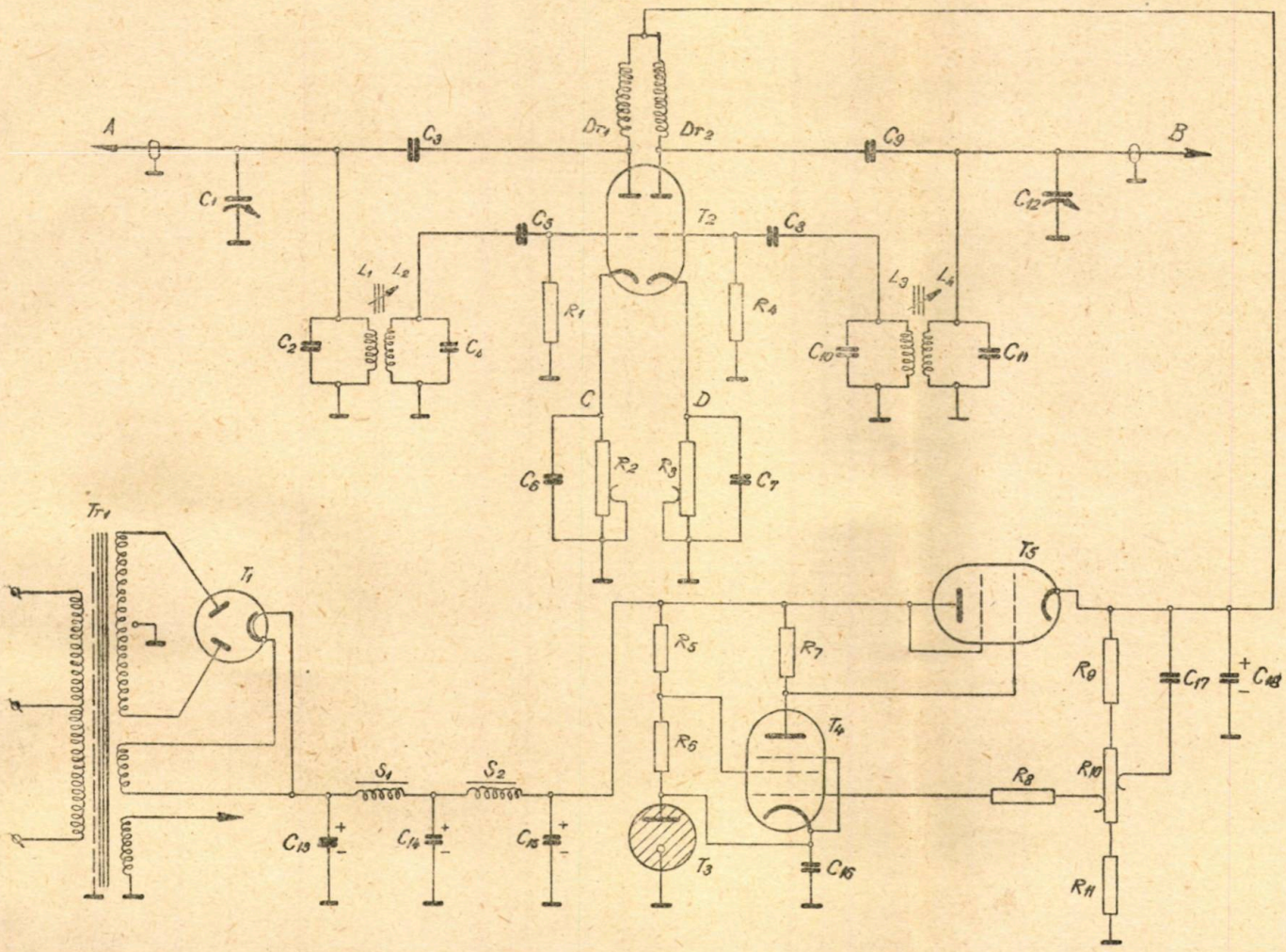


Fig.. 2. — Schema electronică a instalației pentru determinarea tensiunii superficiale. Caracteristicile pieselor din schemă.

C_1; C_{12} — 8 + 30 pF
C_2; C_{11} — 50 pF
C_3; C_9 — 500 pF/500 V
C_4; C_{10} — 135 pF
C_5; C_8 — 100 pF
C_6; C_7 — 0,1 μF/150 V
C_{13}; C_{14} + C_{15}; C_{18} — 32 μF/450V
C_{16}; C_{17} — 2 μF/450 V

R_1; R_4 — 68 kΩ
R_2; R_3 — 300 Ω
R_5; — 5 kΩ
R_6; — 6 kΩ
R_7; — 0,5MΩ
R_8; — 50 kΩ
R_9; — 0,2MΩ
R_{10}; — 0,1MΩ (potențiometru)
R_{11}; — 0,1MΩ

Tuburi electronice: T_1 — 5 T4S; T_2 — ECC82; T_3 — SG4S; T_4 — 6J7; T_5 — 6P3S; S_1; S_2 — 20H, 70 mA; Dr_1; Dr_2 — 8 mH.

Atunci cînd membrana se înconvoaie variază distanța δ dintre membrana (*3*) și discul (*4*) ceea ce duce la variația capacității condensatorului. Același lucru se petrece și cu cealaltă secțiune a traductorului care este simetrică cu secțiunea descrisă.

Mărimea inițială a distanței de care depinde liniaritatea scării și sensibilitatea traductorului se realizează prin deplasarea discurilor cu ajutorul microșuruburilor.

Între șaibele (*2*) și izolatorul (*7*) se află bucșele de separație (*8*). Traductorul este asamblat cu ajutorul bolțurilor (*9*). Toate detaliile cu excepția izolatorului (*7*) sînt executate din alamă. Șaibele izolatoare (*7*) sînt confecționate din pertinax.

Capacitatea unui condensator plan este direct proporțională cu suprafața plăcii S și cu constanta dielectrică ε și invers proporțională cu distanța δ dintre plăci.

$$C = \frac{\varepsilon S}{4\pi\delta} \text{ ; în aer } \varepsilon = 1, \text{ deci } C = \frac{S}{4\pi\delta}.$$

Discul are raza 3 cm, distanța dintre disc și membrană $\delta = 0{,}1$ cm deci,

$$C = \frac{2\pi r^2}{4\pi\delta} = 45 \text{ cm} \simeq 50 \text{ pF}, \quad 1\text{pF} = 0{,}9 \text{ cm}.$$

Deci, fiecare din cele două capacități ale traductorului au cîte 50 pF.

Traductorul este conectat la un oscilator de înaltă frecvență care lucrează cu o frecvență de 2 MHz. Oscilatorul este cu cuplaj magnetic avînd circuit derivație acordat în grilă, cuplat cu un circuit de derivație acordat pe aceeași frecvență în anod. Capacitatea de acord din anod are o valoare de 50 pF, care, în derivație cu capacitatea traductorului de 50 pF, însumează o valoare de 100 pF ($C_1 + C_2$).

Dacă variația distanței traductorului este $\Delta\delta = 0{,}05$ cm, capacitatea se va modifica la : $C' = \dfrac{1}{2(\delta + \Delta\delta)} = 30 \text{ cm} \simeq 33 \text{ pF}$ deci capacitatea totală este 83 pF.

Frecvența de lucru a oscilatorului este : $f_0 = \dfrac{1}{2\pi\sqrt{LC}} = 2 \text{ MHz}.$

La variația capacității traductorului, frecvența circuitului acordat se va modifica la : $f_0' = \dfrac{1}{2\pi\sqrt{L(C - \Delta C)}} = 2{,}25 \text{ MHz}.$

La o variație de frecvență de 250 KHz curentul în tub variază cu 5—8 mA ($L = 62$ μH).

Modificîndu-se impedanța circuitului anodic, care este totodată impedanța de sarcină a unei triode, se va schimba și curentul anodic al tubului, astfel că montînd un instrument cu zero la mijlocul scalei, între catodele celor două triode (pct. *C*, *D*) se pot măsura variațiile celor două capacități ale traductorului diferențial.

Pentru ca variațiile tensiunii de alimentare ale sectorului să nu eroneze rezultatele și înregistrările, oscilatorul s-a alimentat de la un stabilizator de curent continuu în montaj electronic.

Schema acestui stabilizator este clasică și nu necesită descrierea ei.

Întrucît oscilatorul este simetric, se conectează în circuitul catodului fiecărei triode un miliampermetru de curent continuu. Se aduc curenții la aceeași valoare cu ajutorul rezistențelor bobinate, R_2 și R_3. Cu ajutorul trimerilor C_1 și C_{12} se reglează apoi frecvențele de lucru ale oscilatorilor la valoarea de 1,9 MHz (circuitele de acord ale oscilatorilor au fost acordate în prealabil pentru lucrul pe frecvența de 1,8 MHz, însă piesele nefiind perfect identice — deși au aceeași valoare — trebuie refăcut acordul după montarea lor). Se conectează apoi prin intermediul a doi conductori blindați traductorul capacitiv și iar se reface acordul pentru 2 MHz.

Pentru înregistrarea variației curenților din cele două triode (ale dublei triode ECC 82) se folosește fie un înregistrator de coordonate, fie un înregistrator automat de temperatură adaptat în acest scop.

Schema completă a părții electronice este dată în figura 2.

Metalul, în cantitate de 0,5—3,5 kg se topește într-un cuptor cu inducție cu creuzet de grafit (*13*) (fig. 3). Spațiul de topire este acoperit cu un capac (*12*) cu orificii pentru tubul capilar de cuarț (*11*) și termocuplul (*15*). Traductorul (*1*) se află lîngă tubul capilar și se unește cu oscilatorul prin intermediul conductorilor blindați (*3*). După topirea metalului, se deschide robinetul (*5*), iar tubul capilar (*11*) se coboară cu grijă pînă ce atinge oglinda topiturii curățată de zgură. Cînd s-a atins metalul, potențiometrul înregistrator (*4*) înregistrează presiunea respectivă. Se continuă apoi scufundarea capilarului de cuarț pînă la adîncimea necesară, apoi cu aju-

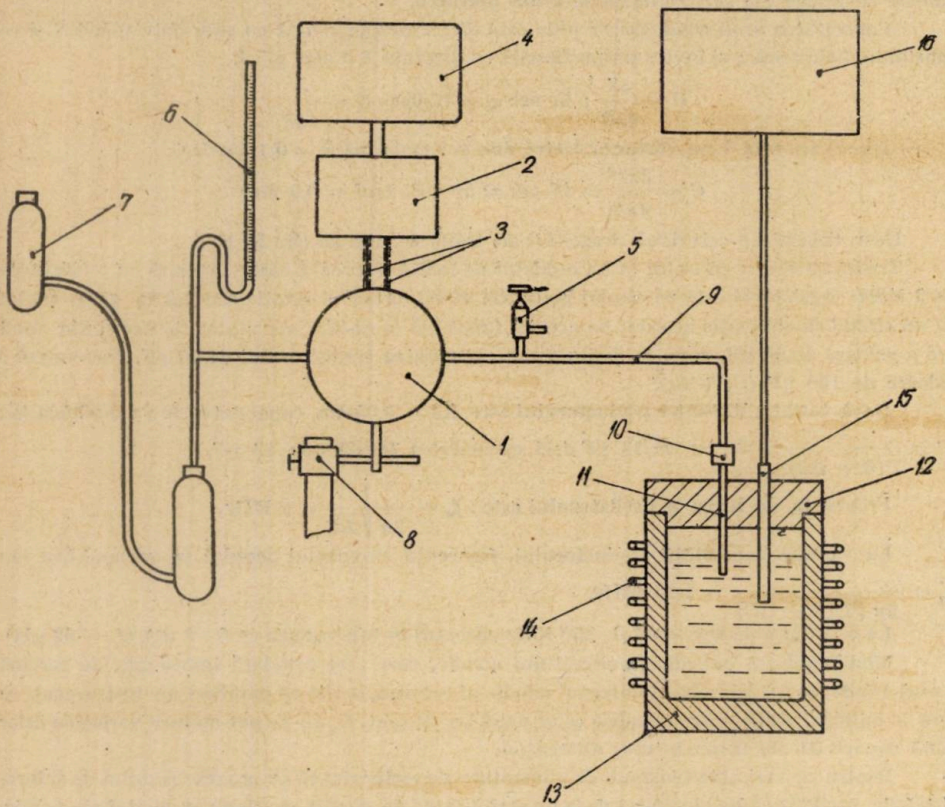


Fig. 3. — Schema instalației pentru determinarea tensiunii superficiale.

1. traductor capacitiv diferențial; *2.* oscilator; *3.* conductori blindați; *4.* potențiometru; *5.* robinet; *6.* tub manometric; *7.* vas de presiune; *8.* suport reglabil; *9.* tub metalic; *10.* cap de prindere; *11.* tub cuarț; *12.* capac cu artificii; *13.* creuzet de grafit sau carborund; *14.* inductor; *15.* tub cuarț pentru termocuplu; *16.* potențiometru înregistrator.

torul paharului de presiune (*7*), în ramura de compensare a manometrului (*6*), se creează o astfel de presiune încît în momentul cînd se deschide circuitul gazului prin robinetul (*5*), spotul luminos al înregistratorului de coordonate să se afle la jumătatea scării. Această împărțire în două a scării va corespunde presiunii din partea de compensare, care se determină cu manometrul cu apă (*6*). Oscilațiile presiunii în tubul capilar se socotesc de la mijlocul scării înregistratorului de coordonate. Viteza de formare a bulelor se reglează cu ajutorul robinetului cu ac (*5*). Temperatura băii de metal se înregistrează la un înregistrator automat de temperatură (*16*). În locul înregistratorului (*14*) și al înregistratorului (*16*) se poate folosi un înregistrator de coordonate care conține

două galvanometre : unul cu deflecţie orizontală şi altul cu deflecţie verticală. La galvanometrul cu deflecţie orizontală se conectează termocuplul, iar la cel cu deflecţie verticală se conectează catodele tubului ECC 82. Şuntarea ambelor galvanometre se face convenabil astfel încît spotul rezultant să nu iasă din cadrul plăcii fotografice. Am constatat că dacă unghiul de umectare dintre metal şi tubul capilar este mai mare de 90°, atunci curba de presiune are două maxime corespunzătoare poziţiei meniscului pentru diametrul interior şi exterior al capilarului. Manometrele cu lichid arată întotdeauna maximul cel mare, pe cel mic nu-l arată. Pe de altă parte în funcţie de condiţiile de umectare (temperatură, compoziţia metalului şi a materialului capilarului) poate să fie mai mare primul maxim decît al doilea, de aceea trebuie să se înregistreze simultan ambele maxime ale curbei de presiune din interiorul bulelor de gaz. În aceste condiţii se poate urmări şi variaţia unghiului de umectare, în funcţie de temperatură şi compoziţia chimică.

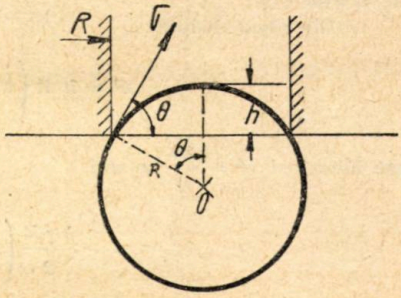


Fig. 4

Meniscul corespunzător diametrului interior are o rază variabilă care depinde de unghiul de umectare θ, a metalului faţă de materialul capilarului.

$$R_{\text{int}} = \frac{r_{\text{int}}}{\sin \theta}$$

în timp ce raza meniscului corespunzător diametrului exterior, este exact egală cu raza exterioară a capilarului : $R_{\text{ext}} = r_{\text{ext}}$.

De aceea mărimea presiunii maxime exterioare caracterizează numai variaţia tensiunii superficiale a metalului în funcţie de temperatură, pe cînd mărimea presiunii maxime interioare caracterizează în acelaşi timp variaţia tensiunii superficiale a metalului şi a unghiului de umectare dintre metal şi materialul tubului capilar.

Determinînd tensiunea superficială a metalului la diferite temperaturi în funcţie de presiunea maximă exterioară se poate calcula variaţia unghiului de umectare în funcţie de temperatura metalului punînd în formulă valorile presiunii maxime interioare şi a razei interioare a bulelor. Eroarea nu depăşeşte 2%. Cea mai mare importanţă o are adîncimea de scufundare a capilarului în metal, care nu trebuie să difere cu mai mult de 0,1 mm de la o determinare la alta. Pentru a respecta această condiţie, tubul metalic (*9*), împreună cu capilarul de cuarţ (*11*), au fost montate pe un dispozitiv cu şurub micrometric, care permite printr-o reglare fină şi precisă cufundarea la aceeaşi adîncime a tubului capilar (*11*).

Pentru o mai mare claritate a formulei utilizate pentru determinarea tensiunii superficiale, considerăm necesare unele consideraţii preliminare teoretice.

Dacă θ este unghiul de umectare între metal şi capilar °, h—înălţimea meniscului, cm R—raza meniscului, cm γ—densitatea metalului, g/cm³; g—981 cm/s²-acc. pămînteasă se poate scrie (fig. 4)

$$2\pi R \sigma = \pi R^2 h \gamma g \qquad (1)$$

de unde se deduce înălţimea meniscului :

$$h = \frac{2\sigma}{R \gamma g}. \qquad (2)$$

Schrödinger a făcut o corecție, care se referă la cazul unui menisc, care nu este o calotă sferică

$$h = \frac{a^2}{R} + \frac{2R}{3} + \frac{R^3}{6a^2}, \tag{3}$$

unde : $a^2 = \frac{2\sigma}{\gamma}$ este constanta capilară.

În cazul metalelor în stare lichidă meniscul nu are formă de calotă sferică, deci ne folosim de relația (3).

Din (3) se deduce :

$$a^2 = h \cdot R \left(1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{R}{h} - \frac{1}{6} \cdot \frac{R^2}{h^2}\right), \tag{4}$$

sau înlocuind $a^2 = \frac{2\sigma}{\gamma}$ se scrie :

$$\sigma = \frac{h\gamma R}{2}\left(1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{R}{h} - \frac{1}{6} \cdot \frac{R^2}{h^2}\right).$$

Relația (4) se aplică numai cînd $\frac{R}{h}$ este foarte mic (situația tuburilor capilare).

Se poate scrie, în funcție de elementele ce se pot determina din măsurători,

$$\sigma = \frac{pR}{2} g \left(1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{R\gamma}{p} - \frac{1}{6} \frac{R^2 \cdot \gamma^2}{p^2}\right) \text{ dyne/cm}$$

unde presiunea $p = \gamma h$ — presiunea maximă în bula de gaz, cm col. apă.

Primită la redacție la data de 8 septembrie 1960.

BIBLIOGRAFIE

Л. Л. Кунин, *Поверхностные явления в металлах.* Металлургиздат, 1955.
В. К. Семенченко, *Поверхностные явления в металлах и сплавах.* Гостехиздат, 1957.
А. П. Рудой, К. И. Ващченко, *Известия высших учебных заведений.* Металлургия, *1*, 1960.

Г. В. САМСОНОВ, В. И. КОНСТАНТИНОВ, *Тантал и ниобий* (Tantal și niobiu), Москва, 1959, 264 pag.

Dezvoltarea tehnicii moderne necesită materiale metalice cu caracteristici speciale de refractaritate și rezistență la coroziune. Dintre acestea, grupa metalelor rare, în care un loc important îl ocupă niobiul și tantalul, a fost mult studiată în ultimii 60 ani.

Autorii tratează în cele 9 capitole ale lucrării de față, pe baza literaturii existente și a lucrărilor personale în acest domeniu, problemele cele mai importante privind niobiul și tantalul, precum și aliajele lor cu diferite metale și nemetale. Astfel sînt studiate proprietățile, utilizările, geochimia mineralelor și minereurilor, tehnologia, metalurgia și prelucrarea mecanică a celor două metale și aliajelor lor.

Primele capitole studiază niobiul și tantalul din punct de vedere al economicității, al proprietăților și utilizărilor lor.

Capitolul 3, intitulat *Metalurgia niobiului și tantalului* tratează pe larg tehnologia de bază necesară pentru prelucrarea concentratelor de niobiu și tantal, indicînd diferitele metode folosite pînă în prezent (topire cu alcalii, prelucrarea soluțiilor de sulfați, clorurare, carburare, extragerea din concentratele plumboase etc.).

Tot în acest capitol sînt prezentate metodele de separare a celor două metale (sub formă de săruri complexe de fluor, separarea combinațiilor volatile etc.) și procedeele de obținere a pulberilor de niobiu și tantal (metode electrolitice, metode de reducere a combinațiilor halogenate și a oxizilor lor etc.).

După studierea pulberilor metalice obținute, din punct de vedere al formei și compoziției granulometrice sînt indicate valorile optime ale forței de presare și temperaturii de sinterizare folosite în vederea obținerii metalelor în stare compactă.

Sînt tratate apoi problemele de prelucrare mecanică în vederea obținerii barelor, benzilor, sîrmelor și țevilor de niobiu și tantal și studiul sudurii și metalografiei acestor metale (cap. IV). Urmează capitolele V și VI în care sînt indicate condițiile necesare pentru obținerea de acoperiri din niobiu și tantal pe diferite suporturi și metodele fizico-chimice de analiza materialelor metalice care conțin ambele sau unul din aceste două metale.

Lucrarea prezintă în ultimele trei capitole un vast și sistematic studiu al aliajelor binare, ternare, quaternare și complexe, de niobiu și tantal, cu diferite metale și nemetale, alcătuind substanțe cu proprietăți speciale de rezistență la uzură și la temperaturi înalte, de termoemisie etc.

Aceste trei capitole sînt completate cu numeroase diagrame de echilibru și tabele cu valorile numerice ale celor mai importante dintre proprietăți.

Cartea se încheie cu un tablou ce cuprinde proprietățile și domeniul de utilizare a celor mai importante aliaje de niobiu și tantal, precum și cu un bogat material bibliografic cu 556 referințe.

Lucrarea este deosebit de importantă prin faptul că tratează problemele legate de cele două metale la un înalt nivel ştiinţific şi cuprinde cele mai recente metode folosite în tehnologia obţinerii şi separării niobiului şi tantalului. Ea este utilă inginerilor şi cercetătorilor din metalurgie, chimie, electrotehnică şi radiotehnică şi din diferite ramuri ale industriei care se ocupă cu studiul obţinerii şi utilizării niobiului şi tantalului şi aliajelor lor; de asemenea poate servi ca material didactic pentru studenţi.

A. Protopopescu

С. И. ПОЛЬКИН, *Флотация руд редких металлов и олова* (Flotaţia minereurilor de metale rare şi de staniu). Госгортехиздат, Москва, 1960, 637 pag.

Metalele rare au o importanţă din ce în ce mai mare în tehnica modernă. Valorificarea raţională a multor zăcăminte de metale rare nu a fost însă posibilă decît după ce perfecţionarea metodei de concentrare prin flotaţie a permis extinderea acestei metode şi la prepararea minereurilor de metale rare.

De aceea apariţia lucrării *Flotaţia minereurilor de metale rare şi de staniu*, a cunoscutului om de ştiinţă sovietic S. I. Polkin, prezintă un interes deosebit pentru specialiştii care se ocupă de problemele legate de punerea în valoare a minereurilor de metale rare.

Lucrarea, apărută în 1960, avînd la bază o bogată documentaţie şi un bogat material rezultat al cercetărilor autorului şi al numeroşilor oameni de ştiinţă sovietici, cuprinde două părţi principale.

În prima parte sînt tratate probleme legate de procesele interacţiunii reactivilor colectori, folosiţi la flotaţia mineralelor de metale rare şi de staniu, cu suprafaţa mineralelor şi cu ionii din tulbureală. De asemenea, sînt cercetate proprietăţile compuşilor rezultaţi în urma acestei interacţiuni. Astfel, în Capitolul I, se studiază proprietăţile fizico-chimice şi de flotaţie ale oleaţilor unor metale polivalente (Fe, Ca, Sn), obţinuţi prin reacţia dintre oleatul de sodiu — reactiv colector — şi săruri ale acestor metale. În capitolul II, se studiază influenţa densităţii stratului de colector asupra flotabilităţii mineralelor, iar în capitolul III mecanismul interacţiunii oleatului de sodiu cu suprafaţa mineralelor, compoziţia chimică şi structura compuşilor superficiali care se formează la suprafaţa mineralelor. O parte însemnată a capitolului III este consacrată cercetării interacţiunii reactivilor de flotaţie cu suprafaţa mineralelor, folosind metode moderne de cercetare cu izotopi radioactivi (metoda radiografiei, metoda microautoradiografiei etc.).

Materialul expus în această primă parte a lucrării, contribuind la lămurirea unei serii de fenomene intime — legate de acţiunea reactivilor colectori — care intervin la flotaţia mineralelor de metale rare, constituie o bază pentru conducerea în mod raţional a procesului industrial de flotaţie.

În partea a II-a a lucrării, autorul se ocupă cu practica flotaţiei minereurilor de metale rare şi de staniu.

După ce se arată importanţa economică a aplicării flotaţiei la concentrarea minereurilor de metale rare şi se precizează particularităţile flotaţiei acestor minereuri, se studiază în primul capitol o problemă importantă pentru flotaţia tuturor minereurilor de metale rare, şi anume, influenţa ionilor reactivilor modificatori prezenţi în tulbureală, asupra flotaţiei (influenţa pH-ului, sărurilor de Ca, Fe, sulfatului de cupru, sulfurii de sodiu, sticlei solubile etc.).

În capitolele următoare (cap. II—VIII) sînt expuse probleme legate direct de practica flotaţiei minereurilor de metale rare şi de staniu. Pentru fiecare din aceste metale sînt

arătate principalele minerale și tipuri de minereuri precum și proprietățile lor de flotație. Sînt indicate metodele de preparare aplicabile acestor minereuri, precum și condiții de lucru și scheme de aplicare a flotației.

Astfel, în capitolul II, este tratată flotația minereurilor de staniu. Sînt prezentate rezultate ale diferitelor cercetări precum și scheme pentru flotația casiteritei din minereuri cuarțoase, sulfuroase etc., flotația selectivă a casiteritei din minereuri complexe de staniu și litiu, flotația șlamurilor obținute la instalațiile de preparare gravitațională etc.

În capitolul III autorul se ocupă cu flotația minereurilor de litiu, dînd și numeroase exemple de scheme ale unor instalații din S.U.A., Canada etc. Capitolul IV se ocupă cu flotația minereurilor de beriliu dîndu-se, pe lîngă rezultatele unor cercetări de laborator și cîteva exemple de scheme ale unor instalații existente în lume. Capitolul V tratează flotația minereurilor de zirconiu și titan. Sînt date condiții de lucru și scheme de aplicare pentru flotația zirconului din nisipuri marine cu zircon și rutil, flotația colectivă de rutil, ilmenit și zircon din aluviuni, flotația perowskitei, flotația unor minereuri de titan-magnetită etc.

Capitolul VI tratează flotația minereurilor de tantal și niobiu, arătîndu-se — pe baza cercetărilor de laborator — proprietățile de flotație ale piroclorului precum și condițiile realizării flotației industriale a acestuia.

Capitolul VII tratează flotația minereurilor de uraniu. După ce sînt prezentate, în linii mari, metodele de prelucrare ale minereurilor de uraniu, sînt date condițiile de flotație ale unor minerale de uraniu, exemplificîndu-se cu date din practică (ca de exemplu, schema instalației complexe de extragere a uraniului dintr-un minereu de aur și uraniu din Africa de Sud). Ultimul capitol (cap. VIII) al acestei părți se ocupă cu flotația minereurilor de wolfram și molibden. Se cercetează condițiile realizării flotației principalelor minerale de wolfram (scheelita, wolframita, hübnerita, ferberita etc.), precum și flotația diferitelor tipuri de minereuri de molibden (minereuri cuarțoase, minereuri cu skarnuri cu molibden și scheelită, minereuri de cupru și molibden, de plumb și molibden etc.). De asemenea, este cercetată problema flotației dificile a unor minerale oxidate de molibden (powellit, wulfenit, ferimolibdit etc.).

În concluzie, pe lîngă un interes științific — determinat de abordarea unor probleme legate de cunoașterea și explicarea fenomenelor de bază care intervin în procesul flotației mineralelor de metale rare — lucrarea prezintă și o deosebită importanță practică, prin indicațiile și soluțiile ce se dau în legătură cu flotația diferitelor minereuri de metale rare.

Cartea prof. S. I. Polkin avînd la bază cele mai importante și recente lucrări în acest domeniu, prezentate și interpretate clar și metodic, la un nivel științific remarcabil, va fi foarte utilă nu numai specialiștilor care se preocupă de probleme privind valorificarea minereurilor de metale rare, ci și acelora pe care-i interesează flotația minereurilor cu oxizi sau a mineralelor nemetalifere și chiar flotația în general.

B. Georgescu și *C. Pandelescu*

И. М. КЮЧУКОВ, *Обработване на металите чрез пластична деформация* (Prelucrarea metalelor prin deformare plastică). Издательство „Техника", София 1960, 528 pag.

Lucrarea lui I. M. Kiuciukov reprezintă o încercare reușită de a reuni în cadrul unui manual, principiile teoretice ale deformației plastice și expunerea principalelor mijloace tehnologice de realizare a schimbării formei geometrice prin prelucrarea metalelor aflate în stare plastică.

După o incursiune suficient de amănunțită în domeniul fizicii deformațiilor ireversibile ale masei metalice se expun principalele ipoteze privind natura alunecărilor intime în cursul deformației plastice, variația indicilor fizico-mecanici o dată cu ecruisarea, recristalizarea, difuzia etc.

Curgerea substanței metalice, ca proprietate tipică a acesteia în cursul deformației, este de asemenea clar expusă în cadrul aceleași părți.

Alte probleme generale cum ar fi rolul și distribuția forțelor de frecare pe suprafețele de contact dintre materialul prelucrat și instrumentul care produce deformarea, neuniformitatea deformației, dispunerea schemelor de tensiuni externe la diferite procese de prelucrare plastică, sînt expuse pe linia cunoscută a lucrărilor lui I. M. P a v l o v și S.I. G u b k i n.

Capitolul privind mecanica schimbării ireversibile a formei metalului se bazează pe principiile clasice ale teoriei generale a plasticității. Trebuie de remarcat înșiruirea logică și ușor accesibilă a acestor dificile probleme, precum și legătura continuă care se face între factorii fizici pe de o parte și cei termo-mecanici pe de altă parte.

Secțiunea a doua a cărții este consacrată atît descrierii bazelor teoretice ale diferitelor procese de prelucrare a metalelor în stare plastică, cît și descrierii diferitelor tehnologii de laminare, forjare, trefilare, matrițare, presare etc. Din cauza vastității materialului prezentat, a rezultat în mod inevitabil o anumită scădere calitativă a unor paragrafe. Astfel, în cadrul laminării, nu se vorbește de loc (sau aproape de loc) în legătură cu unele particularități importante privind deformarea barei în calibre închise sau deschise.

De asemenea, la forjare și matrițare, nu se tratează suficient de amănunțit regimul termic și de deformare al oțelurilor și aliajelor speciale în raport cu cel utilizat la prelucrarea oțelului carbon obișnuit.

Partea a doua a lucrării lui I.M. K i u c i u k o v cuprinde de asemenea și descrierea unor procese noi de deformare plastică introduse în industrie abia în ultimii ani.

Bibliografia, care include peste două sute de surse, este bine aleasă și scoate în evidență preocuparea autorului de a pune la dispoziția cititorului toate lucrările fundamentale apărute în acest domeniu în special în ultimii 10—12 ani.

Cartea apărută în condiții grafice satisfăcătoare, poate fi consultată cu real folos de studenți și personalul tehnico-inginerese din uzine și institute de proiectare.

R. Fischgold

А. И. ВЕЙНИК, *Теория затвердевания отливки* (Teoria solidificării piesei turnate). Машгиз, 1960, 435 pag.

Procesul tehnologic de executare a pieselor turnate se poate împărți în două etape: 1) pregătirea inițială a aliajului de turnare și a formei și 2) turnarea și formarea piesei turnate, precum și tratamentul termic ulterior.

În etapa a doua intră: formarea suprafeței, configurației și dimensiunilor piesei turnate, precum și a structurii aliajului turnat, cu alte cuvinte a proprietăților fizico-mecanice ale piesei turnate.

Calitatea piesei turnate constituie factorul hotărîtor în aprecierea tehnologiei și din acest motiv procesul de formare a proprietăților piesei turnate reprezintă etapa de bază din întregul proces tehnologic. Operațiile din care constă etapa pregătitoare (prima etapă) constituie doar un mijloc cu ajutorul căruia se poate acționa asupra formării piesei turnate, adică asupra calității ei.

Pentru a acționa științific asupra mersului procesului de formare a piesei turnate, adică de a dirija în primul rînd procesul de formare a structurii acesteia, este necesară cunoașterea adîncă a legăturii, care există între prima și a doua etapă a tehnologiei.

Adesea experiența practică și metoda încercării cu probe nu pot să stabilească condițiile optime de turnare, adică să găsească parametrii procesului celui mai corespunzător.

Din acest motiv, este necesar a folosi metodele teoretice de calcul, cu ajutorul cărora, fără a efectua experiențe, se pot stabili de la început parametrii optimi ai procesului tehnologic. Această metodă teoretică de calcul, trebuie să lege procesul de formare a piesei turnate cu proprietățile finale ale acesteia, folosind elemente de termodinamică, fizica metalelor, chimie fizică, metalurgie fizică, teoria rezistenței etc.

Monografia recenzată prezintă în mod sistematic cîteva metode principiale de calcul al procesului de formare a piesei turnate. Se insistă mai ales asupra laturii termice a fenomenelor, care, după părerea autorului, reflectă cel mai bine influența tehnologiei asupra formării piesei turnate și în special, asupra procesului de solidificare.

Autorul consideră că materialul metalic concret poate fi socotit într-o oarecare măsură ca *semifabricat*, care prin turnare este *prelucrat* în formă, prin variația caracteristicilor acesteia, adică prin variația condițiilor termice de formare a piesei turnate.

Cu alte cuvinte, se caută ca la baza tehnologiei de turnare să existe metode teoretice de calcul, întocmai cum acestea sînt folosite la proiectarea mașinilor și dispozitivelor.

Lucrarea recenzată este cît se poate de originală și prezintă mult interes, fiind printre puținele, dacă nu unica, din literatura mondială, care să trateze prin această prismă problema complexă a influenței tehnologiei asupra structurii piesei turnate.

Partea întîia a lucrării tratează legile solidificării și anume : clasificarea condițiilor generale de solidificare (cap. I.), problema solidificării la temperatură constantă (cap. II), solidificarea piesei turnate într-un interval de temperatură (cap. III), condiții particulare de turnare, în cochile și în forme cu două straturi (cap. IV).

Partea a doua arată modul de influențare, dirijare a procesului de formare a piesei turnate, analizînd influența materialului metalic turnat și a materialului formei (cap. V) ; a proprietăților geometrice ale piesei și formei (cap. VI) ; influența răcirii artificiale a formei metalice și din amestec (cap. VII), influența temperaturii inițiale a metalului și formei (cap. VIII), a mijloacelor speciale (folosirea răcitorilor), încălzirea locală a piesei (cap. IX) ; influența prin metode fizice, ca de exemplu prin vibrare, presiune, ultrasunete (cap. X).

Partea a treia cuprinde calculul proprietăților piesei turnate în funcție de parametrii materialului metalic turnat și ai formei, ținînd seama de procesul de solidificare consecutivă (cap. XI) și simultană (volumică) (cap. XII) a materialului metalic.

În capitolul XIII se analizează o diagramă structurală teoretică (a lui G.F. Balandin) pentru solidificarea fontelor, în funcție de viteza de răcire.

Se analizează de asemenea teoria solidificării dirijate a piesei turnate (cap. XIV) și în legătură cu aceasta, problema formării retasurilor (cap. XVI).

Lucrarea este scrisă la un înalt nivel științific, folosind un bogat limbaj matematic. Ea este dedicată în special cercetătorilor științifici, cadrelor didactice și studenților, care lucrează și se specializează în domeniul solidificării materialelor metalice.

L. Sofroni

OȚEL RUL 3 - STAS-1456-50

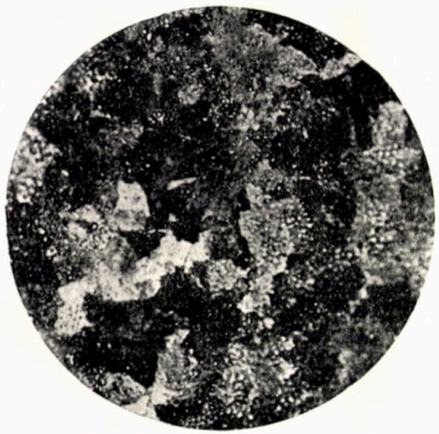
Compoziția STAS

C	Si	Mn	Cr	P	S
0,95 ... 1,10	0,15 ... 0,35	0,2 ... 0,4	1,3 ... 1,65	max. 0,027	max. 0,02

Oțelul studiat

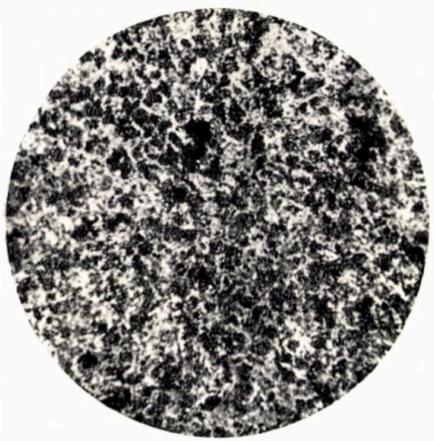
Mod de elaborare: cupotr electric bazic
Stare inițială: recopt
Puncte de transformare: $Ac_1 = 740°C$, $Ac_{cm} = 785°C$, $M_s = 245°C$.
Structura după recoacere: punctaj 3 Scara A STAS 1456-50.

MICROGRAFII DUPĂ CĂLIREA IZOTERMĂ (× 500)



45 3 la 650°C

35 min la 525°C

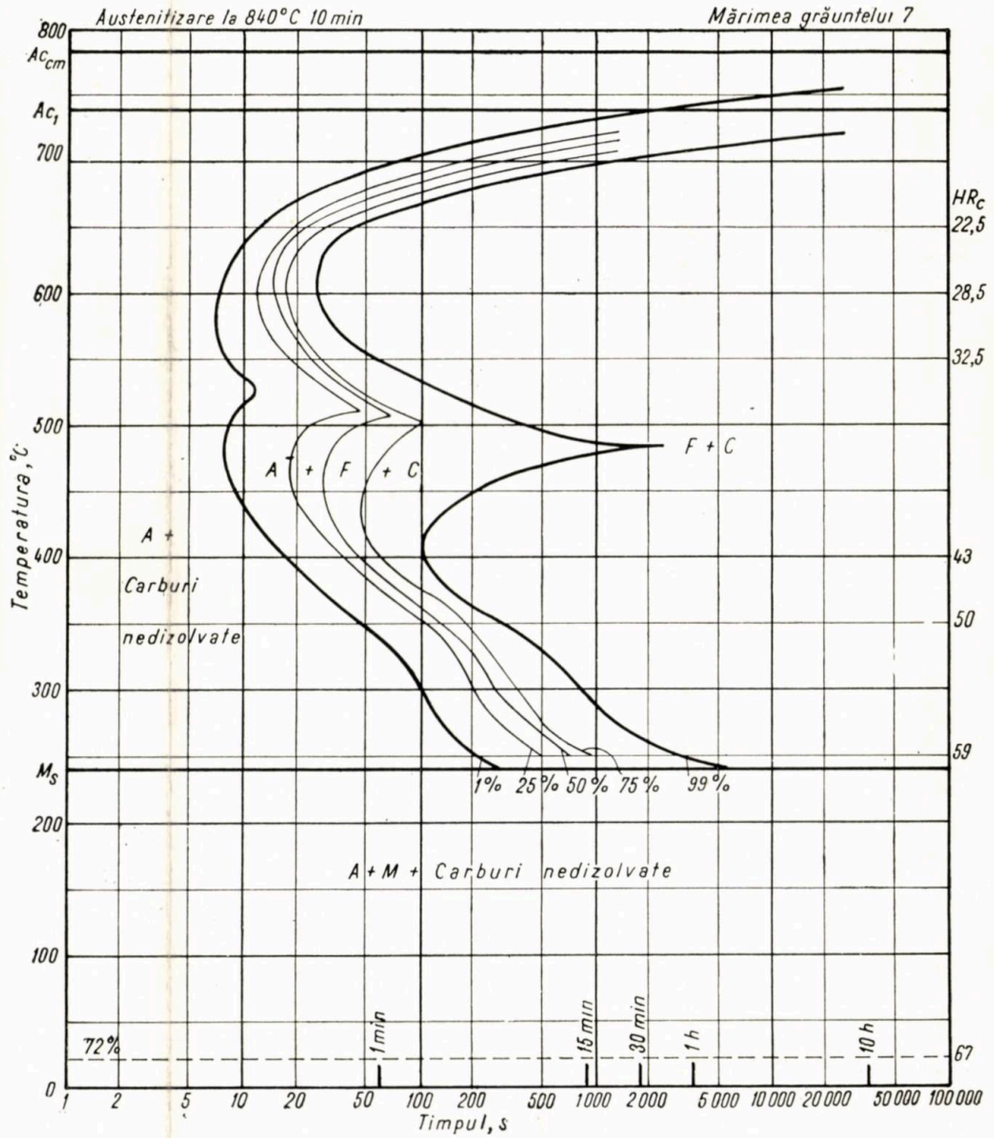


10 min la 350°C

250 s la 300°C

OȚEL RUL 3 - STAS-1456-50

C	Si	Mn	Cr	P	S	Cu	Ni	Mo	Ti
1,01	0,30	0,34	1,54	0,013	0,017	0,067	0,022	0,03	Urme



CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE AL ACADEMIEI R.P.R.

CURBELE DE TRANSFORMĂRI IZOTERME ALE OȚELURILOR ROMÎNEȘTI

Planșa Nr. 2 — OȚEL RUL-3

Determinări experimentale;
B. ROTENSTEIN
N. DRĂGAN

„STUDII ȘI CERCETĂRI METALURGICE"
V, 1960, nr. 4

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul V 1960

INDEX ALFABETIC

METALURGIE FIZICĂ

	Nr.	Pag.
BAKALÍKOVÁ OLGA şi MAŠÍN ALOÍS, Dizolvarea carburilor şi nitrurilor sfărîmate şi îmbătrînirea oţelurilor cu conţinut ridicat de carbon după deformarea la rece	2	151
BOLGÍU OVÍDIU, BOLGÍU MARIA şi [NEGRESCU TRAÍAN], Asupra unor modificări suferite de fier cu ocazia variaţiilor de temperatură	4	471
CÍSTIAKOV I. D. şi CRUCEANU E., Obţinerea şi studierea cîtorva proprietăţi ale seleniurii de zinc	4	517
DUMÍTRESCU TRAÍAN şi colaboratori, Studiu asupra cementării cu siliciu a fontelor cu grafit nodular	1	29
DUMÍTRESCU TRAIAN şi colaboratori, Studiul influenţei formei şi distribuţiei grafitului asupra calităţii segmenţilor de piston din fonte aliate	4	493
KRZESZEWSKÍ ROMAN, Carburarea fierului în cubilou	4	493
MAŠÍN A. şi BAKALÍKOVÁ O., Sfărîmarea carburii de fier şi relaţia ei cu schimbările punctului Curie şi cu unele rezultate ale determinărilor fizice efectuate de Andrew şi Lee	3	313
PETRESCU N., PROTOPOPESCU M. şi DRÍMER D., Purificarea înaintată a telurului	1	51
PÍASKOWSKÍ J., Influenţa modificării fontei cu ferosiliciu asupra formării grafitului nodular	1	7
RÍTTENBERG V. şi SCHÍTEANU I., Contribuţii la punerea în evidenţă a dislocaţiilor în monocristale de siliciu	2	159
ROTENSTEÍN B. şi DRĂGAN N., Cu privire la descompunerea austenitei în unele oţeluri de rulmenţi	3	321

METALURGIE EXTRACTIVĂ

DUMÍTRAŞCU P. şi ISPAS M., Studiul proceselor de reducere a minereurilor de fier cu metan prin fluidizare şi topire ciclonată	3	371
LUPU AL., ÍENCÍU M. şi SEGĂRCEANU T., Reducerea aglomeratelor zincoase cu ajutorul gazului metan	1	63
MANTEA ŞTEFAN şi PETRESCU NÍCOLAE, Studiu asupra extragerii magneziului din dolomite prin reducere silicotermică	2	187
MANTEA ST. şi PETRESCU N., Obţinerea calciului pur din aliaje industriale comune	3	365

	Nr.	Pag.
MOSCOVICI A. şi FRUMOSU G., Contribuţii la valorificarea titanului şi fierului din concentrate de ilmenit provenite din aluviuni	2	219
MOSCOVICI A. şi OLARU M., Contribuţii la extragerea vanadiului din minereurile sărace de fier din R.P.R.	1	87
OLARU F. şi MAVROMATI V., Studii privind prăjirea în strat fluidizat a concentratelor plumboase din R.P.R.	1	99
OPREA I. FLOREA, Contribuţii la studiul cineticii reducerii cu hidrogen la temperaturi joase, a oxizilor de nichel şi de cobalt	2	203
PETRESCU MARIA, ILINESCU EMIL, TOTH IULIU şi VOICULESCU ION, Studiu asupra extragerii indiului din subprodusele metalurgiei zincului în R.P.R.	4	527
SOLACOLU ŞERBAN, Echilibrele termice ale sistemului $MgO-3CaO \cdot SiO_2-2CaO \cdot SiO_2-3CaO \cdot Al_2O_3-4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ cu aplicaţii la mecanismul reacţiilor refractarelor dolomite stabilizate	2	165
METALURGIA PULBERILOR		
DAN G. şi IVANCIU O., Asupra obţinerii electrolitice, pe catod de mercur, a unei pulberi de fier pentru aplicaţii magnetice	1	7
DAN G., PROTOPOPESCU A. şi IVANCIU O., Cercetări experimentale în domeniul sinterizării pieselor din pulberi de fier şi cupru	3	343
MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE		
BOLGIU O. şi IONESCU C., ŞT. Studiul transformărilor minereurilor de mangan, fier-mangan şi fier din R.P.R. în timpul încălzirii.	2	281
BRANISKI ALEXANDRU, FRUCHTER SIGNE şi KATHREIN ALFRED, Deshidratarea hidroxidului şi sinterizarea oxidului de magneziu marin	4	547
HUBER PANU I. şi PANDELESCU C., Cercetări pentru îmbunătăţirea indicilor tehnico-economici la instalaţiile de flotaţie din R.P.R. prin preconcentrare gravitaţională	2	249
PLAXIN I. N., Folosirea izotopilor radioactivi şi radiaţiilor nucleare în cercetarea procesului de flotaţie.	2	229
VANCI GH. A., Contribuţii la îmbunătăţirea indicilor tehnico-economici la instalaţiile de flotaţie din R.P.R. prin preconcentrare gravitaţională	2	263
DISCUŢII ŞI PROBLEME NOI ÎN METALURGIE		
OPRESCU IULIAN şi PROTOPOPESCU AURELIA, Materiale metalo-ceramice rezistente la cald din sistemul $Al-Al_2-O_3$	4	569
NOTE		
FRUCHTER SIGNE, Unele date noi cu privire la sinterizarea oxidului de magneziu marin	1	121
SOFRONI L., Folosirea procesului de întărire a formelor şi miezurilor cu bioxid de carbon în Republica Populară Romînă	3	391

	Nr.	Pag.
SOFRONI LAURENȚIU, MOROIANU ALEXANDRU și COSNEANU CONSTANTIN, Instalații pentru determinarea tensiunii superficiale a metalelor și aliajelor lichide	4	587
ZAMÎRCĂ STEFAN, Defecte ale metalelor datorite hidrogenului	3	413

INFORMAȚII

ISPAS M., Vizita conf. A. M. Mihailov	1	126
PANDELESCU C., Unele date în legătură cu prepararea minereurilor în R.D.G.	1	123
PANDELESCU C., Ședința trimestrială de comunicări științifice a Centrului de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R.	1	126
PROTOPOPESCU M., Consfătuirea „Semiconductorii și aplicațiile lor" . . .	1	129
SAVIN A. și KATHREIN A., Cea de-a III-a consfătuire pe țară de sudură și încercări de metale	1	127

RECENZII

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том V 1960

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

	№	Стр.
БАКАЛИКОВА ОЛЬГА и МАСИН АЛОИС, Растворение раздробленных карбидов и нитридов и старение сталей с повышенным содержанием углерода после деформации в холодном состоянии	2	151
БОЛДЖИУ ОВИДИУ, БОЛДЖИУ МАРИЯ и НЕГРЕСКУ ТРАЯН, Наблюдения над изменением физических свойств железа во время нагревания	4	471
ДУМИТРЕСКУ ТРАЯН и сотрудники, Исследование слицирования чугунов с шаровидным графитом	1	29
ДУМИТРЕСКУ ТРАЯН и сотрудники, Изучение влияния формы и распределение графита на качество поршневых сегментов из легированных чугунов	4	493
КРЗЕСЗЕВСКИЙ РОМАН, Обуглероживание железа в вагранках	4	443
МАШИН АЛОИС и БАКАЛИКОВА ОЛЬГА, Разрушение карбидов железа и его связь с изменениями точки Кюри и некоторыми результатами физических испытаний, проделанных Эндрю и Ли	3	313
ПЕТРЕСКУ Н., ПРОТОПОПЕСКУ М. и ДРИМЕР Д., Глубокая очистка теллура	1	51
ПЯСКОВСКИЙ Е., Влияние модифицирования чугуна присадкой ферросилиция на образование шаровидного графита	1	7
РИТТЕНБЕРГ В. и СКИТЯНУ И., Исследования, способствующие выявлению дислокаций в монокристаллах кремния	2	159
РОТЕНШТЕЙН БУЦУ и ДРЭГАН НИКОЛАЕ, Изотермический распад аустенита в подшипниковых сталях	3	321
ЧИСТЯКОВ И. Д. и КРУЧАНУ Е., Получение и изучение некоторых свойств селенида цинка	4	517

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ДУМИТРАШКУ П. и ИСПАС М., Изучение процессов восстановления железных руд метаном в кипящем слое и путем циклонной плавки	3	371
ЛУПУ А., ЕНЧИУ М. и СЭГЭРЧАНУ Т., Восстановление цинковых агломератов при помощи метана	1	63
МАНТЯ ШТЕФАН и ПЕТРЕСКУ НИКОЛАЕ, Исследования по извлечению магния из доломитов путем силикотермического восстановления	2	187
МАНТЯ ШТЕФАН и ПЕТРЕСКУ НИКОЛАЕ, Получение металлического кальция из промышленных сплавов	3	365

	№	Стр.
МОСКОВИЧ А. и ОЛАРУ М., К вопросу получения ванадия из бедных железных руд РНР	1	87
МОСКОВИЧ А. и ФРУМОСУ Г., К вопросу извлечения титана и железа из ильменитовых концентратов рассыпного происхождения	2	219
ОЛАРУ Ф. и МАВРОМАТИ В., Исследование обжига в кипящем слое свинцовых концентратов РНР	1	99
ОПРЯ И. ФЛОРЯ, К вопросу кинетики восстановления окисей никеля и кобальта водородом при низких температурах	2	203
ПЕТРЕСКУ МАРИЯ, ИЛИНЕСКУ ЭМИЛЬ, ТОТ ЮЛИУ и ВОЙКУЛЕСКУ ИОН, Изучение получения индия из отходов металлургии цинка в РНР	4	527
СОЛАКОЛУ ШЕРБАН, Термические равновесия системы $MgO - 3CaO.SiO_2 - 2CaO\,SiO - 3CaO.Al_2O_3 - 4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ применительно к механизму реакций стабилизированных доломитовых огнеупоров	2	165

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ДАН Д. и ИВАНЧИУ О., К вопросу получения электролитическим путем на ртутном катоде железного порошка для магнитных применений	1	111
ДАН ДЖОРДЖЕТА, ПРОТОПОПЕСКУ АУРЕЛИЯ и ИВАНЧУ ОЛЬГА, Электрическое удельное сопротивление как единица измерения степени спекания	3	343

РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

БРАНИСКИ А., ФРУКТЕР С. и КАТРАИН А., Обезвоживание гидроокиси и спекание морской окиси магния	4	547
БОЛДЖИУ О. и ИОНЕСКУ К. Ш., Изучение превращения руд марганца, железо-марганца и железа из РНР во время нагревания	2	281
ВАНЧИ Г. А., Об улучшении технико-экономических показателей флотационных установок в РНР путем предварительной гравитационной концентрации	2	263
ПЛАКСИН И. Н., Использование радиоактивных изотопов и ядерных радиаций при исследовании процесса флотации	2	229
ХУБЕР ПАНУ И. и ПАНДЕЛЕСКУ К., Исследования для улучшения свойств тяжелых суспензий, используемых при обогащении руд добавлением поверхностно-активных веществ	2	249

ДИСКУССИИ И НОВОЕ В МЕТАЛЛУРГИИ

ЗАМЕТКИ

СООБЩЕНИЯ

РЕЦЕНЗИИ

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome V 1960

INDEX ALPHABÉTIQUE

MÉTALLURGIE PHYSIQUE	N°	Page
BAKALÍKOVÁ OLGA et MAŠÍN ALOIS, Dissolution des carbures et nitrures broyés et le vieillissement des aciers à teneur élevée en carbone déformés à froid	2	151
BOLGIU OVIDIU, BOLGIU MARIA et NEGRESCU TRAIAN, Observations au sujet de certaines variations de propriétés physiques du fer, au cours du chauffage	4	471
CISTIAKOV I. D. et CRUCEANU E., Obtention et étude de quelques propriétés du séléniure de zinc	4	517
DUMITRESCU TRAIAN et collaborateurs, Étude sur la cémentation au silicium des fontes à graphite nodulaire	1	29
DUMITRESCU TRAIAN et collaborateurs, Étude de l'influence exercée par la forme et la distribution du graphite sur la qualité des segments de piston en fontes alliées	4	493
KRZESZEWSKI ROMAN, Carburization of Iron in the Cupola	4	443
MAŠÍN A. et BAKALÍKOVÁ O., L'écrasement du carbure de fer. Ses relations avec les variations du point Curie et avec les résultats expérimentaux obtenus par Andrew et Lee	3	313
PETRESCU N., PROTOPOPESCU M. et DRIMER D., Purification élevée du tellure	1	51
PIASKOWSKI J., Influence de la modification subie par la fonte au ferrosilicium sur la formation du graphite nodulaire	1	7
RITTENBERG V. et SCHIȚEANU I., Contribution à la mise en évidence des dislocations dans les monocristaux de silicium	2	159
ROTENSTEIN B. et DRĂGAN N., Décomposition isotherme de l'austénite dans certains aciers pour roulements	3	321
MÉTALLURGIE EXTRACTIVE		
DUMITRAȘCU P. et ISPAS M., L'étude des processus de réduction des minerais de fer par le gaz méthane, par fluidisation et fusion cyclonée	3	371
LUPU AL., IENCIU M. et SEGĂRCEANU T., Réduction des agglomérés zincifères à l'aide du gaz méthane	1	63
MANTEA ȘTEFAN et PETRESCU NICOLAE, Étude sur l'extraction du magnésium des dolomites, par réduction silicothermique	2	187
MANTEA ȘTEFAN et PETRESCU NICOLAE, Obtention du calcium métallique en partant des alliages industriels ordinaires	3	365
MOSCOVICI A. et FRUMOSU G., Contribution à la mise en valeur du titane et du fer des concentrés d'ilménite provenant des alluvions	2	219

	N°	Page
MOSCOVICI A. et OLARU M., Contribution au problème de l'extraction du vanadium des minerais pauvres en fer de la R.P.R.	1	87
OLARU F. et MAVROMATI V., Études concernant le grillage en lit fluidisé des concentrés de plomb dans la République Populaire Roumaine	1	99
OPREA FLOREA I., Contribution à l'étude de la cinétique de la réduction par l'hydrogène, à basses températures, des oxydes de nickel et de cobalt . .	2	203
PETRESCU MARIA, ILINESCU EMIL, TOTH IULIU et VOICULESCU ION, Étude sur l'extraction de l'indium des sous-produits de la métallurgie du zinc dans la République Populaire Roumaine	4	527
SOLACOLU ŞERBAN, Les équilibres thermiques du système $MgO-3\,CaO \cdot SiO_2-2CaO \cdot SiO_2-3\,CaO \cdot Al_2O_3-4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ avec applications au mécanisme des réactions des matériaux réfractaires en dolomite, stabilisés	2	165

MÉTALLURGIE DES POUDRES

DAN GEORGETA et IVANCIU OLGA, Sur l'obtention électrolytique, à l'aide d'une cathode en mercure, d'une poudre de fer pour des applications magnétiques	1	111
DAN GEORGETA, PROTOPOPESCU AURELIA et IVANCIU OLGA, La résistivité électrique en tant que mesure du degré de frittage	3	343

MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

BOLGIU O. et IONESCU C. ŞT., Étude des transformations, pendant l'échauffement, des minerais de manganèse, fer-manganèse et fer de la République Populaire Roumaine	2	281
BRANISKI ALEXANDRU, FRUCHTER SIGNE et KATHREIN ALFRED, Déshydratation de l'hydroxyde de magnésium et frittage de la magnésie marine	4	547
HUBER PANU I. et PANDELESCU C., Recherches pour l'amélioration des propriétés des suspensions lourdes utilisées à la préparation des minerais, par additions de substances superficiellement actives	2	249
PLAXINE I. N., Utilisation des isotopes radioactifs et des radiations nucléaires à l'étude du processus de flottation	2	229
VANCI GH. A., Contribution à l'amélioration des indices techniques et économiques des installations de flottation de la République Populaire Roumaine, par préconcentration gravitationnelle	2	263

DISCUSSIONS ET PROBLÈMES NOUVEAUX EN MÉTALLURGIE

NOTES

INFORMATIONS

COMPTES RENDUS

LUCRĂRI CE VOR APĂREA ÎN EDITURA ACADEMIEI R. P. R.

ELECTROTEHNICĂ, ENERGETICĂ, AUTOMATICĂ

C. PENESCU, **Automatica şi telemecanica sistemelor energetice, vol. III.**

* * * **Probleme de automatizare, vol. II** (Folosirea maşinilor electronice de calcul în industrie şi economie).

CRISTOFOR VAZACA, **Analiza şi sinteza sistemelor automate.**

CONSTRUCŢII

E. ZAHARESCU, **Contribuţii la studiul capacităţii portante a fundaţiilor.**

CHIMIE

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice.**

GH. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor romîneşti.**

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice.**

FIZICĂ NUCLEARĂ

LUIGI DOBRESCU, **Tehnica reactoarelor nucleare.**

MATEMATICĂ

G. CIUCU şi R. THEODORESCU, **Procese cu legături complete.**

JANKÓ BELA, **Rezolvarea numerică a sistemelor de ecuaţii liniare.**

M. GHERMĂNESCU, **Ecuaţii funcţionale.**

D. BARBILIAN, **Grupuri cu operatori** (Teoremele de descompunere ale algebrei).

Pentru a vă asigura o colecție completă și primirea la timp a revistei, reînnoiți abonamentul dv. pentru anul 1961.

ABONAMENTELE SE FAC LA OFICIILE POȘTALE, AGENȚIILE POȘTALE, FACTORII POȘTALI ȘI DIFUZORII VOLUNTARI DIN ÎNTREPRINDERI ȘI INSTITUȚII.

Din

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

au apărut:

anul I, 1956, 2 n-re (a 5 lei);
anul II, 1957, 4 n-re (nr. 1—2, dublu, 10 lei; nr. 3 şi 4, a 5 lei);
anul III, 1958, 4 n-re (a 6 lei);
anul IV, 1959, 4 n-re (a 6 lei);
anul V, 1960, primele 3 n-re (a 6 lei).

Numerele se pot comanda, direct sau prin poştă, prin

LIBRĂRIA ACADEMIEI R.P.R.

Bucureşti, Calea Victoriei nr. 27

Numerele curente se găsesc de vînzare la orice librărie ştiinţifică din ţară.

Abonamentele se fac la oficiile poştale, prin factorii poştali şi difuzorii voluntari din întreprinderi şi instituţii.

Pentru străinătate, cererile de numere izolate sau de abonamente se fac prin Întreprinderea de stat pentru comerţ exterior „Cartimex" I.S.C.E., str. Aristide Briand nr. 14, sau Căsuţa poştală 134—135, Bucureşti.

I. P. 2, c. 4157

Lei 6.—